This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Digitized by Google

Library
of the
University of Wisconsin

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ANALYSE DES MÉTAUX

PAR ÉLECTROLYSE

Digitized by Google

Droits de traduction et de reproduction réservés

S'adresser à M. HOLLARD

16, Rue des Ursulines, SAINT-DENIS (Seine)

Digitized by Google

A. HOLLARD
DOCTEUR ÈS-SCIENCES
CHEF DU LABORATOIRE CENTRAL DES USINES
DE LA Cie Fne DES MÉTAUX

ET

L. BERTIAUX
ESSAYEUR DU COMMERCE
CHIMISTE A LA Cie Fne DES MÉTAUX

ANALYSE DES MÉTAUX

PAR ÉLECTROLYSE

MÉTAUX INDUSTRIELS, ALLIAGES, MINERAIS

PRODUITS D'USINES

PARIS
H. DUNOD ET E. PINAT, EDITEURS
49, Quai des Grands-Augustins, 49

1906

Digitized by Google

OUVRAGES DE M. HOLLARD

La Théorie des Ions et l'Electrolyse.

1 vol. in-8° carré de 164 pages, avec figures, cartonné à l'anglaise. Prix 5 francs.
GAUTHIER-VILLARS, éditeur à PARIS.

Les Principes Scientifiques de la Chimie analytique (Traduction de la 3e édition allemande de W. OSTWALD).

1 vol. in-8 carré de 219 pages, avec figures, cartonné à l'anglaise. Prix 5 francs.
GAUTHIER-VILLARS, éditeur à PARIS.

Digitized by Google

131585
JUL 27 1909
TNF
.H71

6971273

Nous prions instamment nos lecteurs de vouloir bien faire, eux-mêmes, dans l'ouvrage, les corrections et les additions ci-dessous indiquées, afin d'éviter toutes méprises.

ERRATA

Page 22, dernière ligne : au lieu de p. *177*, lire p. *182*.

Page 30, 23me ligne : au lieu de $K^2 [Zn (OH)^4] = 2 \overset{+}{K} + \overline{\overline{Zn (OH)^4}}$, lire $K^2 (ZnO^2) = 2 \overset{+}{K} + \overline{ZnO^2}$.

Page 48, 16me ligne : au lieu de p. *164*, lire p. *167*.

Page 52, ligne 2 : au lieu de *devient alcalin*, lire *cesse d'être acide*.

Page 53, 2me ligne et Page 54, 20me ligne : au lieu de p. *165*, lire p. *168*.

Page 73, 10me ligne : au lieu de p. *170* b, lire *173* b.

Page 75, 2me ligne de la note (1) : au lieu de *(voir 171)*, lire *(voir p. 174.)*

Page 76, 3me ligne du titre : au lieu de *Palladium*, lire *Argent*.

Page 77, 19me ligne : au lieu de *aussi*, lire *ainsi*.

Page 91, 2me ligne : au lieu de p. *172*, lire p. *175*.

Page 92, 11me ligne : au lieu de p. *173*, lire p. *176*.

Page 93, dans les deux dernières lignes on supprimera les mots : *rendu légèrement alcalin par addition de soude*.

ADDITIONS

Page 45 : Ajouter après la dernière ligne le paragraphe suivant :

On débarrasse la toile du métal qui la recouvre en la plongeant dans NO^3H ; *la dissolution de l'antimoine*

Digitized by Google

nécessite en plus de l'acide tartrique. Le fer et l'étain sont plongés dans HCl. Les peroxydes de plomb et de manganèse sont dissous dans un mélange de NO^3H et d'acide oxatique.

Page 47, dernière ligne : après les mots *de 40°*, ajouter : *(à une température supérieure, il se formerait du sulfure de fer.)*

Page 59 : Après la 3me ligne, ajouter : *Toutes les fois que le fer se trouvera en présence de sulfites, il devra être à l'état de sel ferrique pour ne pas passer à l'état de sulfure de fer qui serait fort gênant.*

Page 66 : A la suite de la 19me ligne, ajouter : *Il doit être à l'état ferrique sous peine de se réduire à l'état de sulfure.*

Page 68, 7me ligne : Après les mots *85° environ*, ajouter : *On ne doit pas chauffer plus à cause du départ possible de NH^3 dont l'excès est indispensable.*

Page 75, 4me ligne : Après les mots *acide sulfurique*, ajouter *et l'alcool.*

Page 88, au commencement de la 20me ligne, mettre *α*.

Pages 111 et 112 : Supprimer les trois dernières lignes de la page 111 et les sept premières de la page 112. Remplacer la phrase : *on revient légèrement acide* (p. 111, 14e ligne) par le paragraphe suivant :

On fait bouillir, puis on filtre le précipité de silice, d'hydrates de fer et d'alumine. Ce précipité, qui retient du nickel, en est privé par redissolution dans SO^4H^2 et électrolyse de cette solution rendue ammoniacale (p. 62). La toile recouverte de cette petite quantité de nickel servira à l'électrolyse du nickel contenu dans les eaux filtrées qu'on aura acidulées...

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 5

PREMIÈRE PARTIE

Principes de l'Analyse Électrolytique et Classification des Métaux

CHAPITRE I. — *Les électrodes* 7

CHAPITRE II. — *L'intensité du courant* 13
Intensité 13
Densité 15

CHAPITRE III. — *La tension électrique* 16
Tension de polarisation 16
Sels complexes 29

CHAPITRE IV. — *Classification des métaux* 33
Ordre et groupements 33
Influence de la nature de la cathode sur la séparation des métaux 34

CHAPITRE V. — *Séparation des métaux les uns d'avec les autres* 38

CHAPITRE VI. — *Générateurs électriques et distribution du courant* 39

DEUXIÈME PARTIE

Dosage des Métaux

CHAPITRE PREMIER. — *Pratique de l'électrolyse* 43

CHAPITRE II. — *Métaux non susceptibles de se déposer en solution acide sur une cathode en platine* 46

Manganèse 46
Sa séparation d'avec le fer 47

Digitized by Google

Zinc 50
Sa séparation d'avec le fer 52
Sa séparation d'avec l'aluminium 53

Cadmium 55
Sa séparation d'avec le Zinc 57
Sa séparation d'avec le fer 58

Fer 58
Sa séparation d'avec l'Aluminium 59
Sa séparation d'avec le Zinc 60
Méthode iodométrique 60

Nickel et Cobalt 61
Sa séparation d'avec l'aluminium et le fer 63
Sa séparation d'avec l'aluminium 64
Sa séparation d'avec le zinc 64

Etain 68
Sa séparation d'avec l'arsenic 70

Plomb 70
Influence des éléments étrangers sur le dépôt de peroxyde de plomb 74
Alliages plomb-étain 75

CHAPITRE III. — *Métaux susceptibles de se déposer en solution fortement acide sur une cathode en platine* 76
Cuivre 76
Influence des métaux étrangers et séparation d'avec eux 81

Arsenic 84

Bismuth 88
Sa séparation d'avec le Plomb 90
Sa séparation d'avec le plomb et l'étain 91
Sa séparation d'avec le cuivre 92

Antimoine 92
Sa séparation d'avec l'Etain 94
Sa séparation d'avec le Cuivre 94
Préparation du sulfhydrate de sodium concentré 94
Antimoine séparé des autres métaux par distillation et électrolyse 96
Antimoine séparé des autres métaux par entraînement avec l'hydrate ferrique 98

Argent 98

Or et platine 100

Digitized by Google

TROISIÈME PARTIE

Métaux et Produits Métallurgiques

CHAPITRE I. — *Aluminium* 102
Aluminium industriel 102
Composition des aluminiums industriels. (Tableau) 106
Alliages d'aluminium 106
Aluminium-Sodium 106
Aluminium-fer 106
Aluminium-nickel 106
Aluminium-zinc 106
Aluminium-cuivre 106

CHAPITRE II. — *Zinc* 107
Zinc industriel 107
Composition des zincs industriels. (Tableau) 109
Alliages de zinc 109
Zinc-cuivre (laitons) 109
Zinc-aluminium 109
Zinc-nickel 109
Zinc-Cuivre-Etain 109

CHAPITRE III. — *Nickel* 110
Nickel industriel 110
Alliages de Nickel 118
Nickel-Cuivre (Maillechorts) 118
Nickel-Zinc-Cuivre (Maillechorts) 118
Composition des nickels industriels (Tableau) 119

CHAPITRE IV. — *Etain* 120
Etain industriel 120
Composition des étains industriels (Tableau) 122
Alliages d'étain 123
Etain-Plomb (Soudures etc.) 123
Etain-plomb-antimoine-cuivre-fer (métaux antifriction) 123
Etain-Zinc-Cuivre (bronzes) 123
Etain-antimoine 123
Etain-antimoine-cuivre (Poterie d'étain) 123
Etain-plomb-antimoine 124
Etain-Arsenic 125

CHAPITRE V. — *Plomb* 126
Plomb industriel 126
Composition des plombs industriels (Tableau) 130
Galène 131
Alliages 133

Digitized by Google

Plomb-Antimoine. Plomb fin, caractères d'imprimerie, plomb pour accumulateurs . . 133
Plomb-arsenic, plomb de chasse . . 133
Plomb-étain . . 133
Plomb-étain-antimoine . . 133

CHAPITRE VI. — *Cuivre* 134
Cuivre industriel . . 134
Composition des cuivres industriels. Tableau . . 143
Alliages de cuivre . . 146
Cuivre et Zinc laitons . . 146
Cuivre-nickel . . 145
Cuivre-nickel-zinc . . 145
Composition des mattes, des cuivres de cément et des cuivres noirs. Tableau 147
Cuivre-étain, bronzes . . 148
Cuivre-étain-zinc, monnaies de billon, etc. . . 148
Minerais et produits d'usine . . 148
Minerais-silicates et scories . . 148
Minerais-oxydés, carbonatés et battitures . . 148
Minerais sulfurés et mattes . . 149

CHAPITRE VII. — *Antimoine* . . 151
Antimoine industriel . . 151
Composition des antimoines industriels. Tableau . . 153
Alliages d'antimoine . . 153
Antimoine-Plomb. Plombs-durs : caractères d'imprimerie, plomb pour accumulateurs . . 153
Antimoine-plomb-étain . . 153
Antimoine-étain . . 153
Antimoine-étain-plomb-cuivre-fer (métaux antifriction) 153
Antimoine-étain-cuivre (poterie d'étain . . 153

CHAPITRE VIII. — *Argent et Or* . . 154
Scories argentifères . . 154
Boues électrolytiques (Analyse) . . 156
Composition des boues électrolytiques (Tableau) . . 157
CHAPITRE IX. — *Platine* . . 159
Platine industriel et alliages platine-cuivre . . 159
Essai des alliages de platine d'or et d'argent . . 160

QUATRIÈME PARTIE

Résultats expérimentaux

Manganèse . . 167
Séparation du Manganèse d'avec le fer . . 167

Digitized by Google

Zinc 168
Zinc, fer et aluminium 168
Cadmium 169
Cadmium, zinc et fer 169
Fer 170
Fer et Aluminium 170
Nickel 170
Nickel et Zinc 171
Nickel et aluminium 172
Etain 172
Plomb 173
Calcul du facteur analytique $\frac{Pb}{PbO^x}$ 173
Plomb-étain 174
Cuivre 174
Bismuth 175
Bismuth et Plomb 175
Bismuth et Cuivre 176
Antimoine 176
Antimoine-étain-cuivre 177
Arsenic et Antimoine séparés d'avec les métaux par distillation et électrolyse 177
Argent 178

Note

Présence de sels complexes d'hydrogène démontrée par les conductivités 179
Table alphabétique 181

Digitized by Google

Digitized by Google

ANALYSE DES MÉTAUX

PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE

INTRODUCTION

L'analyse chimique basée sur la séparation des éléments par voie électrolytique, en d'autres termes *l'analyse électrolytique*, a été fort peu étudiée jusqu'ici au point de vue pratique en même temps que vraiment rationnel. On s'est contenté le plus souvent de conserver aux métaux l'ordre et la classification adoptés en analyse gravimétrique, puis d'indiquer à propos de chaque métal tous les procédés de séparation électrolytique publiés. Or, d'une part, l'ordre et la classification adoptés en analyse gravimétrique ne peuvent s'appliquer à l'analyse électrolytique qui est basée sur des principes tout différents ; d'autre part les différents procédés proposés exigent un contrôle sérieux et répété qui, trop souvent, n'a pas été fait par les auteurs des traités d'analyse électrolytique.

Nous avons essayé de combler en partie ces lacunes : nous donnons aux métaux une classification rationnelle

Digitized by Google

et nous mettons en évidence les principes qui peuvent servir de base aux essais de séparation par voie électrolytique. Ce sera la PREMIÈRE PARTIE.

La SECONDE PARTIE sera consacrée à l'application de ces principes au dosage individuel des métaux et à leur séparation les uns d'avec les autres.

Ces méthodes de séparation nous serviront ensuite à l'analyse des métaux et alliages industriels, des minerais, produits et sous-produits d'usines : ce sera la TROISIÈME PARTIE.

Enfin la QUATRIÈME PARTIE donnera les tableaux des expériences qui nous ont servi à établir les méthodes indiquées et à en contrôler l'exactitude.

Nous n'avons pas cru devoir énumérer les très nombreuses expériences préliminaires qui ont précédé inévitablement le choix des méthodes définitives.

Nous interpréterons les phénomènes électrolytiques avec l'hypothèse des ions qui nous paraît encore la plus féconde quant aux faits qu'elle explique et qu'elle permet de prévoir.

Nous ajouterons que nous avons été appelés, par notre situation, à appliquer pendant ces douze dernières années la plupart de ces méthodes aux produits les plus variés et que nous en avons reconnu toute la valeur pratique.

Novembre 1905.

Digitized by Google

PREMIÈRE PARTIE

PRINCIPES DE L'ANALYSE ÉLECTROLYTIQUE

ET

CLASSIFICATION DES MÉTAUX [1]

CHAPITRE PREMIER

Les Électrodes

1. Les électrodes doivent être inattaquables par les bains employés, cela va de soi, de plus elles doivent offrir une forme telle que la densité du courant sur l'électrode qui reçoit le dépôt soit aussi homogène que possible. Enfin la forme des électrodes doit favoriser le plus possible la *diffusion* du liquide de l'anode vers la cathode. Cette diffusion doit être d'autant plus rapide qu'on a affaire à un courant plus intense : ce courant, en effet, précipite à chaque instant le métal contenu dans la couche liquide recouvrant immédiatement la cathode. Si donc la diffusion ne compense pas assez vite cette perte de métal au fur et à mesure qu'elle se produit, le liquide s'appauvrit à la cathode

(1) Cette *première partie* est la reproduction, mise au point, des publications de Hollard dans le *Congrès de chimie appliquée de 1900* (tome III p. 206) d'une part et dans la *Revue générale des Sciences* (30 janvier 1901) d'autre part. Nous précisons ces dates parce que certains auteurs se sont abondamment servis de ces publications sans nous citer.

Digitized by Google

et cet appauvrissement peut provoquer (voir *3*) des dépôts spongieux ou pulvérulents. Les densités de courant qu'on emploiera pourront être d'autant plus grandes, toutes autres conditions égales d'ailleurs, que la forme des électrodes se prêtera mieux au phénomène de la diffusion. Mais il faut aussi compter sur les gaz qui se dégagent toujours à l'anode et qui sont très propres à favoriser la diffusion ; il sera donc convenable de donner à l'anode une disposition qui permette à ces gaz de traverser tout le liquide afin de le mélanger dans toutes ses parties.

La diffusion sera encore favorisée par la substitution de la toile de platine à la feuille de platine constituant la cathode : la toile de platine, en effet, permettra au liquide de passer, à travers les mailles, d'un compartiment de l'électrolyte dans l'autre.

Enfin, on peut encore favoriser la diffusion en imprimant à l'électrolyte un mouvement par rapport aux électrodes, ou, ce qui revient au même, aux électrodes un mouvement par rapport à l'électrolyte ; de là l'emploi, préconisé ces derniers temps, d'électrodes qu'on fait tourner sur elles-mêmes avec une très grande rapidité.

La chaleur favorise aussi la diffusion ; on pourra donc chauffer toutes les fois que la chaleur ne provoquera pas la dissolution du dépôt ni la décomposition du bain.

Nous ajouterons qu'il faut chercher à favoriser la diffusion du liquide anodique vers la cathode avec d'autant plus d'énergie que souvent le sel métallique tend — sous l'influence du courant — à s'accumuler autour de l'anode (phénomène de Hittdorf).

Digitized by Google

Les électrodes idéales au point de vue de l'homogénéité de la densité de courant seraient constituées par deux sphères concentriques, le bain se trouvant entre ces deux sphères.

Classen et Riban, pour se rapprocher le plus possible de cette forme idéale, se servent d'une capsule hémisphérique (fig. 1 et 2) destinée à recevoir le dépôt électrolytique. L'autre électrode est située concentriquement à la première, à l'intérieur de celle-ci ; elle est constituée soit par un petit disque (Classen), soit par une petite capsule hémisphérique (Riban).

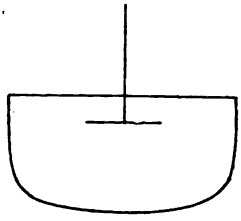


Fig. 1 Electrodes de Classen

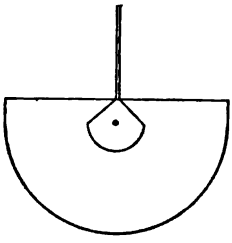


Fig. 2 Electrodes de Riban

Ces deux appareils n'ont pas leurs pareils pour la réalisation d'une densité de courant aussi parfaitement homogène. Mais ils présentent quelques inconvénients. D'abord c'est l'électrode destinée à recevoir le dépôt métallique qui sert de récipient au bain, aussi ces électrodes ne peuvent-elles servir que pour les liquides parfaitement clairs et non susceptibles de donner de précipités au cours de l'électrolyse. Leur inconvénient le plus grave, c'est que les gaz qui partent de l'anode ne traversent pas le bain tout entier et par suite ne

Digitized by Google

mélangent pas toutes ses parties; en effet l'anode se trouve presque au niveau du liquide. Enfin la face interne seule de la capsule est utilisée pour l'électrolyse, ce qui entraîne à une grande dépense de platine.

Avec l'appareil de Riche (fig. 3) les deux premiers inconvénients n'existent pas ; la dépense de platine y est malheureusement assez forte.

Fig. 3
Electrodes de Riche

Nos électrodes qui rappellent de loin les électrodes de Luckow (fig. 4), sont constituées (fig. 5) d'une part, par un cylindre en platine un peu évasé du côté du haut en *toile de platine* (1) et destiné à recevoir le dépôt ; l'autre électrode entoure la première en prenant la forme de spirale à l'intérieur et de cage à l'extérieur. La toile de platine est dépolie (au jet de sable) de façon à présenter le plus de surface possible et une grande adhérence pour les dépôts. — La forme de ces électrodes rend la densité du courant très homogène à l'intérieur et à l'extérieur de la toile de platine ; de plus, les gaz anodiques traversant librement tout le bain mettent celui-ci en circulation constante, même au travers des mailles de la toile, ce qui donne au bain une composition très homogène. Il en résulte que

(1) L'usage de la toile de platine comme électrode a été préconisé il y a déjà longtemps par Millot. Nous avons présenté notre appareil au 4e Congrès de chimie appliquée (1900), voir t. III p. 212.

Digitized by Google

le dépôt électrolytique se fait suivant une épaisseur égale dans toutes les parties de l'électrode-toile. Dans ces conditions, on obtient — avec un poids minime de platine — une grande rapidité dans la formation des dépôts.

Fig. 4. Électrodes de Luckow

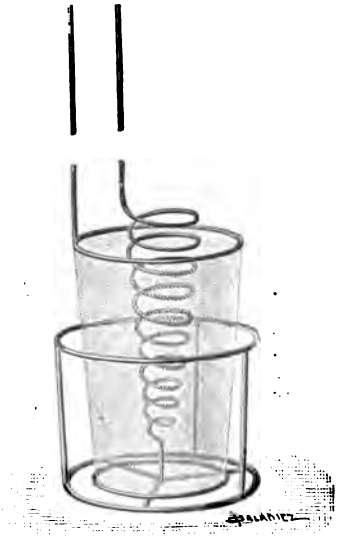


Fig. 5. Electrodes de Hollard

La forme de cet appareil et sa composition (toile) conviennent admirablement pour une diffusion très rapide du liquide anodique vers la cathode, aussi (voir *1*) permet-il d'opérer avec de fortes intensités sans que cela nuise à la belle qualité des dépôts.

Avec notre appareil, comme avec celui de Luckow, l'électrolyse se fait dans un verre de Bohème, ce qui permet d'en suivre les diverses phases.

S'il y a un précipité dans l'électrolyte il n'est pas toujours nécessaire de le filtrer, il suffit bien souvent

Digitized by Google

de le laisser se déposer au fond du verre sans qu'il gêne pour cela la formation du dépôt. Toutes les analyses que nous décrirons ont été faites avec nos électrodes (toile de platine).

Les dimensions de ces électrodes sont les suivantes : Electrode en toile de platine ; diamètre des bases : 43 et 35 mm. ; génératrice : 63 mm. L'autre électrode ; diamètre des bases : 56 et 51 mm. ; génératrice 40 mm.

Ces électrodes, qui sont toutes les deux en platine iridié (10 % d'iridium), sont dépolies au jet de sable. Toutes les parties de ces électrodes sont réunies par des soudures de platine. Il n'y a pas de soudures à l'or, l'or pouvant être attaqué par bien des réactifs ; il n'y a pas non plus de parties agrafées, ces parties pouvant retenir des sels ou autres impuretés.

Digitized by Google

CHAPITRE II

L'Intensité du courant

2. — *L'intensité* du courant règle, d'après la loi de Faraday, la quantité de métal déposé dans un temps donné. Il semble donc qu'on puisse calculer, d'après cette loi, le temps nécessaire pour priver complètement un bain d'un métal déterminé. Il n'en est rien, car le bain contient toujours des cations étrangers à ce métal, en particulier des ions $\overset{+}{H}$. La concentration de ces ions est assez faible pour qu'au début de l'électrolyse elle soit négligeable par rapport à la concentration du métal à déposer; la quantité du métal déposé est alors proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe, conformément à la loi de Faraday. Mais lorsque la concentration du métal est devenue suffisamment faible, la proportion des métal-ions se rapproche de la proportion des ions $\overset{+}{H}$ (pour ne parler que des ions $\overset{+}{H}$). La loi de Faraday s'applique toujours mais à condition de tenir compte de l'arrivée à la cathode non seulement des métal-ions mais encore des ions $\overset{+}{H}$ et des autres ions s'il y en a.

Cette concentration des ions $\overset{+}{H}$, d'ailleurs, augmente souvent au cours de l'électrolyse, ce qui retarde encore la fin de l'opération. C'est ce qui a lieu, par exemple, dans l'électrolyse du sulfate de cuivre, en solution acide, où la quantité d'acide sulfurique augmente proportionnellement à la quantité de cuivre déposé, puisque pour

Digitized by Google

chaque équivalent de métal déposé, il y a un équivalent d'acide sulfurique formé. Or l'acide sulfurique est dissocié en ions $\overset{+}{H}$ et $\overline{\overline{SO^4}}$; sa production amènera donc dans le bain d'autres ions $\overset{+}{H}$.

Ainsi, dans une analyse électrolytique, la plus grande partie des éléments à séparer se dépose d'abord et les dernières parties se déposent beaucoup plus lentement.

Nous ajouterons que la présence d'ions $\overset{+}{H}$ (ou de tout autre cation susceptible de passer à l'état de gaz à la cathode) est absolument nécessaire pour le dépôt complet du métal. Soit, en effet, une solution ne contenant pas d'autres ions que ceux du sel R. M. correspondant au métal M que l'on veut déposer. Le courant n'a d'autres véhicules pour traverser le bain que les ions $\overline{R}$ et $\overset{+}{M}$ — Nous supposons que le radical acide R ne décompose pas l'eau et ne se combine pas avec elle. — Tant que le bain est concentré, l'intensité est suffisante pour déposer M assez vite. Mais, la concentration de $\overset{+}{M}$ diminuant, l'intensité diminue aussi jusqu'à devenir tellement faible que l'électrolyse ne peut plus se terminer pratiquement. En même temps la tension à appliquer aux bornes de la cuve devient considérable.

La présence d'un acide, d'une base, d'un sel alcalin ou de tout autre corps susceptible d'envoyer des ions $\overset{+}{H}$ permet au courant de passer constamment avec la même intensité, sensiblement avec le même voltage, et d'achever le dépôt métallique dans un temps relativement court.

Digitized by Google

En chauffant le bain on augmente, en général, sa conductibilité ; on aura donc intérêt à chauffer le bain afin de hâter l'électrolyse toutes les fois que la chaleur ne provoquera pas la redissolution du dépôt ni la décomposition du bain d'une façon fâcheuse. Il faut également se rappeler que certains électrolytes n'augmentent de conductibilité que jusqu'à une certaine température au delà de laquelle la conductibilité diminue.

3. La densité du courant, c'est-à-dire le rapport de l'intensité du courant à la surface de l'électrode qui reçoit le dépôt, doit être aussi grande que possible afin que la durée de l'électrolyse soit réduite au minimum. Elle est naturellement limitée à la valeur pour laquelle la tension aux électrodes devient assez grande pour provoquer le dépôt des métaux étrangers.

Mais avant d'arriver à cette limite supérieure, la densité ne doit pas dépasser la valeur pour laquelle elle commence à provoquer des dépôts pulvérulents ou spongieux ; et cette valeur est atteinte d'autant plus vite que le liquide est plus pauvre en métal.

La densité du courant est, de plus, limitée à la valeur pour laquelle la diffusion qui dirige le liquide entourant l'anode vers la cathode ne peut plus compenser assez vite l'appauvrissement en métal-ions du liquide avoisinant immédiatement la cathode (voir *1*). En dépassant cette valeur le précipité métallique devient pulvérulent ou spongieux. Nous avons vu (*1*) comment on peut favoriser la diffusion pour reculer la limite de la densité de courant et hâter ainsi l'électrolyse.

Digitized by Google

CHAPITRE III

La tension électrique

4. Tension de polarisation. — Tout sel métallique de même que tout acide et toute base, en solution aqueuse, se séparent électrolytiquement sous l'influence d'une tension électrique minima, dite tension de polarisation qui croît avec la dilution du sel.

En effet, la tension de polarisation e se compose, *si l'on néglige la tension ri nécessaire à vaincre la résistance r du bain*, de deux valeurs tout à fait indépendantes l'une de l'autre: 1° de la tension ε_a nécessaire pour séparer les anions à l'anode ; 2° de la tension ε_c nécessaire pour séparer les cations à la cathode.

Chaque sorte d'anions ou de cations a, pour une même concentration, une valeur déterminée (ε_a ou ε_c). Le tableau suivant donne les valeurs des tensions relatives aux ions en concentration normale (c'est-à-dire à $\frac{m}{\nu}$ grammes par litre, m étant le poids moléculaire et ν la valence de l'ion).

Digitized by Google

Tensions électriques pour des concentrations normales (1)

à la cathode : ε_c

K	+ 3,20
Na	+ 2,82
Ba	+ 2,75
Sr	+ 2,54
Ca	+ 2,21
Mg	+ 1,503
Al	+ 1,276 (?)
Mn	+ 1,097
Zn	+ 0,801
Fe	+ 0,66
Ni	+ 0,60
Co	+ 0,45
Cd	+ 0,439
Sn	< + 0,192
Pb	+ 0,162
H	± 0
Cu	— 0 329
As	— 0,293
Bi	— 0,35
Sb	— 0,47
Hg	— 0,750
Ag	— 0,771
Pd	< — 0,789
Pt	< — 0,863
Au	< — 1,079

à l'anode : ε_a

Fl	+ 1,96
SO^4	+ 1,9
Cl	+ 1.417
O	+ 1,12 (?)
Br	+ 0,993
I	+ 0,520

La tension de polarisation minima nécessaire pour effectuer une électrolyse quelconque s'obtiendra donc en faisant la somme:

$$e = \varepsilon_a + \varepsilon_c$$

C'est ainsi que le sulfate de cuivre en concentration normale exige pour sa séparation électrolytique la tension:

$$e = 1,9 - 0,329 = 1,571$$

(1) L'arsenic, le bismuth, l'antimoine — qui ont été mesurés en solution de chlorures — n'étaient pas en concentrations normales à cause de la trop faible solubilité de leurs sels neutres. Les valeurs ci-dessus de leurs tensions sont donc légèrement exagérées — Toutes ces valeurs ont été trouvées par Wilsmore (Zeit. f. phys. Chem. 32 p. 291, 1900), sauf les valeurs relatives au fer, au nickel et au cobalt qui sont de Muthmann et Fraunberger [(Sitzungsber d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. 34, 201 (1904)]. La valeur donnée pour SO^4 a été empruntée à Nernst (*Berl. Bet.* XXX, année 1897, p. 1547).

Digitized by Google

Ainsi nous pouvons préciser le principe de la tension de polarisation énoncé précédemment (4), en ajoutant:

5. *Etant données différentes sortes d'anions et de cations, il y aura électrolyse lorsque la tension de polarisation sera suffisante pour libérer à la fois l'un des anions et l'un des cations.*

Les valeurs de ε_c et ε_a dépendent l'une et l'autre de la concentration des cations et des anions. En analyse électrolytique, où il y a toujours un grand excès d'anions par rapport aux cations à précipiter, la concentration des anions ne varie pas suffisamment au cours de l'électrolyse pour faire varier sensiblement la valeur ε_a. Au contraire la concentration des cations à précipiter sur la cathode diminue constamment, au cours de l'électrolyse, jusqu'à ce qu'elle devienne pratiquement nulle; il en résulte des variations sensibles pour ε_c et par suite pour e. Ces variations sont données par la formule de Nernst:

$$\varepsilon_c = \frac{K}{\nu} \log \frac{P}{C} \text{volts}$$

K est une constante pour une même température; ν est la valence du métal précipité ; C est la concentration des ions-métal et P la *tension de dissolution* de ce métal. L'idée de tension de dissolution a été suggérée dans la théorie des ions par l'analogie qu'on a établie entre le phénomène de l'ionisation et celui de la vaporisation. De même qu'un liquide (ou d'ailleurs tout autre corps) possède une certaine tendance à passer à l'état de vapeur et que la mesure de cette tendance est exprimée

Digitized by Google

par sa tension de vapeur, de même une substance susceptible d'envoyer des ions en solution tend à passer à l'état d'ions et la mesure de cette tendance est exprimée par sa tension de dissolution.

D'après la formule précédente, on voit que si la concentration C des ions-métal qui se précipitent sur la cathode diminue en progression géométrique, la valeur ε_c augmente en progression arithmétique. A la température ordinaire (17 degrés), on trouve que si la concentration est réduite au 1/10 de sa valeur, ε_c augmente de $\frac{0,0575}{\nu}$ volts, ν étant la valence du métal. Considérons, en particulier, une solution de sulfate de cuivre en concentration normale, c'est-à-dire contenant $\frac{63}{2}$ grammes de cuivre par litre; cette solution peut être considérée comme pratiquement dissociée. Au fur et à mesure que la concentration des cuivre-ions diminue par suite du dépôt de métal sur la cathode, les valeurs de ε_c et de e sont les suivantes:

— *Variations de la tension de polarisation du sulfate de cuivre avec la concentration.*

Concentration (nombre de gr. par litre)	ε_c	e
31,5000	— 0,33	1,57
3,1500	— 0,30	1,60
0,3150	— 0,27	1,63
0,0315	— 0,24	1,66
0,0031	— 0,21	1,69
0,0003	— 0,18	1,72

Digitized by Google

Les concentrations plus petites sont pratiquement nulles en analyse. Avec les solutions de métaux monovalents, comme l'argent, les variations de *e* sont encore plus considérables.

— *Variations de la tension de polarisation du sulfate d'argent avec la concentration.*

Concentration (nombre de gr. par litre)	ε_r	e
31,5000	— 0,771	1,129
3,1500	— 0,714	1,186
0,3150	— 0,657	1,243
0,0315	— 0,600	1,300
0,0031	— 0,543	1,357
0,0003	— 0,486	1,414

Si maintenant on se reporte au tableau des tensions électriques des différents métaux en concentration normale (p. 17), on voit que la différence des tensions de polarisation de deux métaux consécutifs est bien souvent inférieure aux variations de cette tension au cours de l'électrolyse. Aussi :

6. *Une méthode d'analyse basée exclusivement sur la séparation successive des métaux par accroissement graduel de la tension électrique aux électrodes n'est applicable qu'aux métaux dont les différences de tension de polarisation sont supérieures aux variations de cette tension au cours de l'électrolyse.*

7. En vérité ce principe n'est presque jamais applicable. La séparation de l'argent d'avec le cuivre est à peu près le seul exemple qu'on puisse citer de l'appli-

Digitized by Google

cation de ce principe, encore que cette séparation soit longue et fort délicate. Quant aux métaux Zn, Fe, Ni, Co, Cd, Sn, Pb, dont les tensions de polarisation sont supérieures à celle de l'hydrogène et qui, par conséquent, ne peuvent se déposer qu'accompagnés d'hydrogène, ce principe n'a jamais pu être appliqué.

Cet écart apparent entre la théorie et la pratique tient à ce que la solution des métaux, quelle qu'elle soit, a une résistance électrique tellement grande que, pour la tension employée, elle ne peut être traversée que par un courant très faible. Ce courant qui précipite l'un des métaux à la cathode y précipite aussi l'hydrogène du bain, ce qui fait qu'une fraction seulement de ce courant, déjà très petit, est utilisé pour le dépôt du métal ; de plus cette fraction devient toujours plus petite à mesure que la concentration du métal dans le bain diminue. C'est pourquoi la séparation complète de deux quelconques des métaux que nous énumérions plus haut n'a pu être obtenue jusqu'ici.

Arriver à réduire suffisamment la résistance du bain sera donc, d'après ces considérations, la solution du problème. Effectivement, c'est en réduisant la résistance du bain, que nous sommes arrivés à rendre *pratique* le principe que nous considérions tout à l'heure comme purement *théorique*. Pour réduire la résistance du bain, nous avons agi sur un des facteurs qui s'oppose le plus au passage du courant, nous voulons dire le dégagement à la cathode et à l'anode des gaz provoqués par le courant. La suppression totale ou partielle

Digitized by Google

de ces gaz nous a conduit à effectuer des séparations électrolytiques irréalisées jusqu'ici.

Cette suppression des gaz, nous l'avons obtenue par trois procédés différents :

1° *Emploi d'une cathode recouverte d'étain, de cadmium ou de plomb.* Ces métaux, en effet, relèvent la tension de polarisation de l'hydrogène au point d'empêcher, ou au moins de diminuer le dégagement de ce gaz (voir *10*) ; application : séparation du cadmium et du zinc (*10* et *21*, 2°).

2° *Introduction des ions* $\overset{+}{H}$ *dans un sel complexe.* La formation d'un sel complexe (voir *8*) avec les ions $\overset{+}{H}$ peut relever la tension de polarisation de l'hydrogène au-dessus de la tension du métal qu'il s'agit de déposer. Le sulfate de magnésie paraît former un sel complexe où l'hydrogène ne se dégage à la cathode que sous une tension de polarisation supérieure à celle du nickel : nous avons pu, grâce au sulfate de magnésie, déposer sur la cathode avant l'arrivée de l'hydrogène, du nickel pur, même en présence de zinc (voir : séparation du nickel et du zinc (*31*, 1°). De même le sulfate de soude paraît relever la tension de polarisation de l'hydrogène en formant un sel complexe avec lui et permet au zinc de se déposer en solution légèrement acide sans être gêné par l'hydrogène (1) (voir *19*, 2°).

3° *Addition au bain d'une solution saturée de* SO^2. Ce réducteur se combine, en effet, à l'oxygène ano-

(1) Nous avons vérifié la formation de ces sels complexes d'hydrogène par des mesures de conductivités (voir p. 177).

Digitized by Google

dique. L'emploi de SO^2 n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire; son emploi exige des précautions multiples. Il faut, en effet, éviter un excès de SO^2 qui augmenterait la résistance du bain au lieu de la diminuer, éviter également un courant très fort qui provoquerait la formation de sulfures; il faut aussi opérer à une température déterminée.

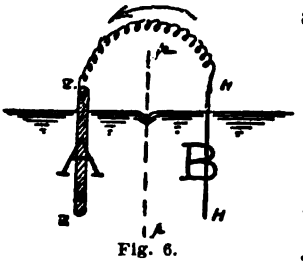


Fig. 6.

Application : séparation du nickel et du zinc (*31*, 1°).

4° *Application de la théorie des piles à la séparation des métaux*(1). L'emploi d'une anode *soluble*, avec laquelle il ne saurait y avoir de dégagement d'oxygène, nous a permis de séparer des métaux comme le nickel et le zinc, l'argent et le cuivre.

Dans la séparation du zinc et du nickel, l'anode en zinc amalgamé ZZ, plonge dans une solution de sulfate de magnésium A séparée elle-même par une membrane en parchemin végétal (papier sulfurisé) *pp* de la solution B de nickel et de zinc où plonge la cathode HII en platine. En reliant celle-ci avec le zinc amalgamé nous réalisons un élément de pile du type Daniell, fermé sur lui-même, dont le courant suffit pour précipiter sur la cathode tout le nickel à l'état pur. Avec ce dispositif, l'anode en se dissolvant ne se recouvre pas de nickel.

Le métal constituant l'anode doit être choisi tel qu'il soit susceptible de déplacer dans la solution B le métal qu'il s'agit de séparer, et ce métal seulement.

(1) Hollard : *Bul. Soc. chim.* t. 29, p. 116 ; année 1903.

Digitized by Google

En pratique, nous procédons de la manière suivante :

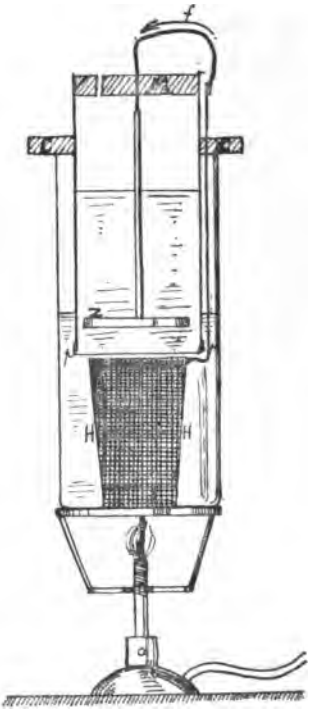
Le nickel et le zinc, qui sont amenés à l'état de sulfates en solution, sont contenus dans un verre de Bohème cylindrique (capacité 650 cm³, diamètre 7 cent.) Leur solution doit contenir un excès de 20 cm³ d'ammoniaque à 22° B. et 100 gr. de sulfate d'ammoniaque sec ; elle doit occuper le volume de 250 cm³.

Cette solution est, comme on le voit, bonne conductrice du courant.

Nous y introduisons notre électrode en toile de platine.

Un tube cylindrique en verre (diamètre intérieur : 55 mm.) fermé à sa base par une membrane de parchemin végétal *pp* est plongé à l'intérieur du verre de Bohème dans la solution de nickel et de zinc, jusqu'à ce que la membrane soit le plus près possible de l'électrode en toile de platine sans cependant la toucher.

Ce tube constitue le compartiment interne de l'appareil. On y verse, jusqu'à ce que le niveau atteigne dans ce tube la hauteur de 70 mm. environ, une solution de sulfate de magnésium à 250 gr. par litre. C'est la concen-



1 7. Pile à deux liquides

Digitized by Google

tration pour laquelle le sulfate de magnésium a son maximum de conductibilité électrique. — Le choix du sulfate de magnésium, comme substance conductrice dans le compartiment interne, s'est imposé à nous parce que nous l'avons trouvé sans action chimique sur le zinc. Enfin, on plonge dans cette solution de sulfate de magnésium un disque de zinc amalgamé de 5 cent. de diamètre porté en son centre par une tige de cuivre, isolée sur sa longueur par un tube de caoutchouc, et qui vient se lier, extérieurement au liquide, à la tige de l'électrode en platine.

Le disque de zinc est situé à 15 ou 20 mm. au-dessus du parchemin et est percé de quelques trous qui permettent la circulation du liquide situé dans le compartiment interne.

Pendant tout le temps de l'opération, le liquide du compartiment externe est chauffé presque à ébullition (à 95° environ). Au bout de quelques heures le nickel est complètement déposé sur l'électrode en belle couche métallique très adhérente. L'électrode est alors retirée, lavée à grande eau puis plongée 10 minutes environ dans de l'eau distillée qui parfait le lavage; enfin on la sèche et on la pèse.

On peut voir — dans le tableau (p. *169*, 2°) des expériences réalisées avec cette méthode — que celle-ci s'applique à des proportions quelconques de nickel et de zinc. D'autre part, le mélange de nickel et de zinc ne doit pas contenir plus de 1 gr. de zinc ni plus de 0 gr. 45 de nickel, autrement on s'expose à déposer du zinc en même temps que le nickel. L'essai (7) montre que déjà avec 0 gr. 5

Digitized by Google

de Ni et 1 gr. de zinc, il y a entraînement de zinc. Lorsqu'il n'y a pas de zinc en solution, on peut déposer à l'état pur au moins 0 gr. 5 de Ni (voir essai 5).

Ces limites imposées aux quantités de nickel et de zinc trouvent leur explication dans la théorie que nous allons donner de la méthode, théorie qui n'est autre que la théorie des piles reversibles. La tension de dissolution P du métal précipitant (ici le zinc) étant supérieure à la tension de dissolution P du métal précipité (1) (ici le nickel), il s'établit entre les deux métaux une tension électrique positive donnée par la formule de Nernst :

$$e = \frac{K}{\nu} \log \frac{P}{C} - \frac{K}{\nu'} \log \frac{P'}{C'}$$

K est une constante pour une même température; ν et ν' sont les valences du métal précipitant et du métal précipité, C et C' les concentrations de ces deux métaux.

On voit, d'après cette formule, que lorsque la concentration C du zinc, dans le compartiment interne, augmente (par suite du dépôt de nickel sur l'électrode en platine), *e* diminue. Il ne faut donc pas avoir trop de nickel à déposer. On en dépose cependant facilement 0 gr. 45. D'après la même formule, on voit que si la concentration du nickel diminue *e* tend vers zéro, ce qui semble signifier que le nickel ne peut pas se déposer complètement. C'est ce qui arriverait si nous avions affaire à du sulfate de nickel neutre, mais nous avons affaire à une solution qui contient un grand excès de

(1) L'ordre des tensions de dissolution est le même que celui des tensions de polarisation.

Digitized by Google

sulfate d'ammoniaque et d'ammoniaque, c'est-à-dire à une solution contenant une forte concentration d'ions $\overset{+}{N}H^4$; ce qui fait que C′ ne représente pas la concentration des ions $\overset{+}{N}i$, mais une moyenne entre les concentrations des ions $\overset{+}{N}i$ et $\overset{+}{N}H^4$. Ces ions $\overset{+}{N}H^4$ donnent lieu à un dégagement d'hydrogène pendant tout le cours de l'électrolyse.

Lors donc qu'on veut généraliser la méthode à d'autres séparations que celle du nickel et du zinc, il faut avoir soin de mettre en solution un excès d'ammoniaque, ou d'acide, ou de tout autre corps susceptible de former des ions jouant le même rôle que les ions $\overset{+}{N}H^4$.

En réalité, le phénomène est compliqué par des actions secondaires dont il faudra toujours tenir compte lorsqu'on voudra étendre la méthode à d'autres séparations que celle du nickel et du zinc :

a) Il ne faut pas que la concentration du sulfate de zinc qui accompagne le nickel dans la solution soit trop forte, car alors, ce sel d'une part, et d'autre part, la solution étendue de sulfate de zinc qui s'est formée dans l'autre compartiment par la dissolution du disque de zinc peuvent constituer une pile de concentration :

$$Zn \mid ZnSO^4 \text{ étendu} \mid\mid Pt \mid ZnSO^4 \text{ concentré}$$

Zn et Pt représentant les pôles de la pile, c'est-à-dire, d'une part le disque de zinc et d'autre part l'électrode de platine ; et cette pile de concentration peut être assez forte pour augmenter la tension électrique totale du système au point que du zinc puisse se précipiter avec le nickel : c'est ce que nous avons constaté quand la solution de

Digitized by Google

nickel était accompagnée de 2 gr. et plus de zinc. C'est pourquoi nous avons recommandé plus haut de ne pas avoir plus de 1 gr. de zinc dans la solution de nickel;

b) Le sulfate de zinc, formé dans la solution de sulfate de magnésium par la dissolution du zinc, attaque le disque de zinc, surtout à chaud, de là un couple voltaïque qui produit un nouveau surcroît de tension électrique, surcroît que nous avons atténué autant que possible en disposant le compartiment où se trouve le disque de zinc dans la partie la moins chaude de l'appareil. La concentration de ce sulfate de zinc augmente au fur et à mesure que le nickel se dépose et cette augmentation accroît l'attaque du disque de zinc et par suite la tension du couple voltaïque. Ce phénomène finirait par provoquer la précipitation du zinc avec le nickel si cette augmentation de concentration ne faisait décroître en même temps la tension de la pile de concentration dont nous avons parlé en (*a*), ainsi que (voir formule de Nernst, plus haut) la tension de la pile principale, si bien qu'on peut déposer jusqu'à 0 gr. 45 de nickel pur, même lorsque la solution de nickel est accompagnée de 1 gr. de zinc. Lorsque le nickel est seul on peut en déposer encore plus, car dans ce cas il n'y a pas de pile de concentration. Il résulte de ce qui précède que la quantité de nickel déposée à l'état pur pourra être d'autant plus grande que le nickel est accompagné de moins de zinc (car alors l'effet de la pile de concentration est réduit d'autant) et inversement que la quantité de zinc qui accompagne le nickel pourra être d'autant plus grande que le nickel sera en plus petite quantité (car alors l'effet

Digitized by Google

de la pile voltaïque est réduit d'autant). En ne dépassant jamais 0 gr. 45 de nickel et 1 gr. de zinc dans la solution on est toujours certain d'avoir du nickel pur;

c) Enfin il est un autre phénomène secondaire qui ne se produit pas avec le sulfate de nickel, mais qui peut se produire pour un certain nombre de sels, aussi convient-il de l'examiner pour que la discussion de la méthode soit complète. Nous voulons parler du transport des sels, au cours de l'électrolyse, de la cathode (ici l'électrode en platine) vers l'anode (ici le métal précipitant).

C'est le phénomène de Hittdorf. Il faudra donc chercher à propos de chaque métal s'il forme un sel non soumis au phénomène de Hittdorf et s'il est préférable d'opérer à une température plutôt qu'à une autre, car les variations de concentration autour de la cathode (et autour de l'anode) varient avec la température (1). La méthode ne pourra donc pas s'appliquer à toute une catégorie de sels, ce qui nuit à sa généralité. *Il n'est pas question, en particulier, de l'appliquer au sulfate de cuivre, les ions* $\overset{++}{Cu}$ *passant très rapidement du côté de l'anode.*

8. Les sels complexes (2) Nous venons de voir comment on peut rendre pratique le principe de la séparation des métaux basé sur l'accroissement graduel de leurs tensions de polarisation. On peut augmenter encore

(1) On trouvera des tableaux de ces variations de concentration dans Hollard, *Théorie des Ions*, édité chez Gauthier-Villars, Paris.

(2) Cette application a été déjà préconisée, notamment par Freudenberg *(Zeit. phys.-chem. XII, 97. 1893)*.

Digitized by Google

les applications de ce principe en engageant dans des combinaisons *complexes* les métaux que l'on ne veut pas déposer. En effet les tensions de polarisation de ces métaux prennent alors des valeurs très grandes.

Les solutions employées en électrolyse, que ce soient des solutions acides, basiques ou neutres, peuvent contenir le métal à l'état de *sel simple* (sulfate de cuivre, nitrate d'argent, etc...), de *sel double* (sulfate de zinc et d'ammonium, etc.) ou de *sel complexe* (zincate de sodium, arséniate de cuivre, etc.).

Un sel simple a son métal qui se dirige vers la cathode à l'état d'ions.

Un sel double se comporte à l'électrolyse comme un mélange de deux sels simples, c'est-à-dire que les deux métaux se dirigent vers la cathode à l'état d'ions.

Un sel complexe est un sel qui, en solution, se dissocie pour donner, non pas des métal-ions, comme dans les sels simples ou doubles, mais des ions *complexes* où entre le métal.

Exemples :

$Na^3 (AsO^4) = 3 \overset{+}{Na} + \overline{\overline{As\ O^4}}$
Arseniate de sodium

$K^2 [Zn (OH)^4] = 2\overset{+}{K} + \overline{\overline{Zn (OH)^4}}$
Zincate de potassium

$K^2 [(C^2 O^4)^2 Zn] = 2\overset{+}{K} + \overline{\overline{(C^2 O^4)^2 Zn}}$
Oxalate complexe de zinc et de potassium

$K^4 [(C N)^6 Fe] = 4\overset{+}{K} + \overline{\overline{(C N)^6 Fe}}$
Ferrocyanure de potassium

Digitized by Google

D'après ces formules, le métal de l'anion d'un sel complexe ne pourrait jamais se déposer. Il le peut cependant pour un grand nombre de sels complexes; cela tient à ce que quelques-unes des formules qui précèdent ne sont pas tout à fait exactes; elles ne tiennent pas compte de la dissociation *partielle* de l'anion complexe, dissociation qui existe pour un grand nombre de sels complexes.

Il y aura donc lieu de distinguer deux sortes de sels complexes: 1° ceux dont l'anion ne présente aucune dissociation; pour ceux-là le métal de l'anion ne se déposera jamais électrolytiquement; 2° ceux dont l'anion est partiellement dissocié; pour ceux-là le métal engagé dans l'anion se déposera directement à la cathode comme pour un sel simple, avec cette grande différence que la *concentration des ions de ce métal étant toujours très faible, la tension aux électrodes doit être beaucoup plus grande que pour un sel simple.*

Les cyanures potassiques complexes d'or, d'argent, de mercure, de cadmium ont des ions en partie dissociés et s'électrolysent facilement; d'ailleurs la présence de cette dissociation se reconnaît par les précipités de sulfures que donnent ces sels complexes sous l'influence de l'hydrogène sulfuré. Au contraire les cyanures potassiques complexes de platine, d'arsenic, de fer, ont des ions complexes non dissociés: ils ne précipitent pas par l'hydrogène sulfuré et n'envoient pas non plus de métaux à la cathode sous l'influence du courant.

Les sels complexes que nous rencontrerons sont les arséniates, les sulfhydrates doubles de sodium concentrés,

Digitized by Google

les nitrites doubles alcalins, les cyanures doubles de potassium, etc. Cette dénomination de *doubles* appliquée à ces sulfhydrates, nitrites et cyanures est donc impropre ; nous la remplacerons, comme nous l'avons fait déjà, par celle de *complexes*.

Il nous est maintenant facile de nous rendre compte de l'application qu'on peut faire des ions complexes en analyse. Etant donnés, en solution, différents métaux qu'il s'agit de séparer, on engagera un ou plusieurs d'entre eux dans des ions complexes afin d'espacer suffisamment les valeurs des tensions de polarisation relatives à chaque métal. Un accroissement graduel de la tension électrique aux électrodes permettra alors de séparer successivement chaque métal. Seuls, les métaux engagés dans des combinaisons *absolument* complexes, c'est-à-dire dans des ions complexes qui ne sont dissociés à aucun degré, resteront en solution, quelle que soit la tension électrique ; on les ramènera ensuite à l'état d'ions simples par décomposition chimique de la combinaison complexe, puis on les séparera électrolytiquement dans les conditions ordinaires.

Nous ferons usage des sels complexes pour les séparations du nickel d'avec le zinc, du zinc d'avec le fer, du cuivre d'avec l'arsenic, de l'antimoine d'avec l'étain et le cuivre, etc...

Digitized by Google

CHAPITRE IV

Classification des Métaux

9. Ordre et groupements. — L'ordre dans lequel il convient d'étudier les métaux, en analyse électrolytique, est indiqué par l'ordre de leurs tensions de polarisation (p. *17*).

Une première classification de ces métaux au point de vue analytique est basée sur leurs propriétés de pouvoir ou de ne pas pouvoir se déposer sur la cathode en solution acide. Les métaux qui ne peuvent pas se déposer en solution fortement acide sont ceux qui nécessitent, pour recouvrir la cathode, des tensions électriques supérieures à la tension pour laquelle l'hydrogène commence à se dégager; on conçoit alors que sous l'influence de ces hautes tensions une solution fortement acide (c'est-à-dire une solution où la proportion des ions $\overset{+}{H}$ est très grande) donne lieu sur la cathode à un dégagement d'hydrogène tellement abondant que toute précipitation métallique y devienne impossible. Les métaux qui sont susceptibles, au contraire, de se déposer sur la cathode en solution fortement acide sont ceux qui ne nécessitent pour cette précipitation que des tensions inférieures à la tension de polarisation de l'hydrogène; leur dépôt n'est pas alors entravé par l'hydrogène.

Digitized by Google

Métaux non susceptibles de se déposer en solutions fortement acides.	*Métaux susceptibles de se déposer en solutions fortement acides.*
Manganèse.	Cuivre.
Zinc.	Arsenic.
Fer.	Bismuth.
Nickel.	Antimoine.
Cobalt.	Mercure.
Cadmium.	Argent.
Etain.	Palladium.
Plomb.	Platine.
	Or.

A la vérité cette classification, comme d'ailleurs toutes les classifications, a quelque chose d'artificiel. En d'autres termes la séparation des métaux en éléments susceptibles et éléments non susceptibles de se déposer en solutions fortement acides n'est pas aussi tranchée qu'elle en a l'air. Le plomb dont la tension de polarisation est très voisine de celle de l'hydrogène peut encore se déposer sur la cathode en solution très acide.

10. Influence de la nature de la cathode sur la séparation des métaux. Comme on le voit, la classification des métaux en deux groupes a pour base le rang qu'occupe l'hydrogène dans le tableau des tensions de polarisation des métaux. Mais ce rang n'est fixe, dans la pratique de l'analyse électrolytique, que parce qu'on s'est toujours servi de cathodes en platine. En effet,

Digitized by Google

l'hydrogène — comme l'a démontré Caspari (1) — a une tension de polarisation variable avec le métal constituant la cathode. Si donc, on emploie, comme nous l'avons fait, des cathodes constituées par d'autres métaux que le platine, la tension de polarisation de l'hydrogène prend un autre rang dans le tableau précédent, ce qui fait passer un certain nombre de métaux d'un groupe dans l'autre.

On conçoit donc qu'on puisse arriver, par un choix approprié du métal cathodique, à séparer deux métaux du même groupe dont les tensions de polarisation sont trop rapprochées pour qu'ils puissent être séparés avec une cathode en platine : il suffit, pour cela, de choisir un métal cathodique qui donne à l'hydrogène une tension de polarisation intermédiaire à celle des deux éléments à séparer. L'élément dont la tension de polarisation est la plus faible précipitera alors seul, en solution fortement acide.

Pour choisir le métal cathodique le plus convenable, on consultera le tableau suivant qui a été établi par Caspari et qui donne les différentes valeurs de la tension de polarisation de l'hydrogène dégagé sur différents métaux pris comme cathode, dans une solution d'acide sulfurique normal :

Tensions de polarisation de l'hydrogène dégagé sur différents métaux

Pt platiné	0,00
Au	0,02
Fe (dans NaOH)	0,08
Pt poli	0,09

(1) Caspari *Zeit. für physik. Chem.* 1899, t. 30. p. 89.

Digitized by Google

Ag		0,15
Ni		0,21
Cu		0,23
Cd		0,48
Sn		0,53
Pb		0,64
Zn	(en solution acide de zinc)	0,70
Hg		0,78
Cu	amalgamé	0,51
Pb	—	0,54
Cd	—	0,68

Ces tensions n'ont pas une valeur absolument fixe ; elles augmentent avec la densité du courant ; elles varient aussi avec la nature *physique* de la cathode (on le voit déjà pour le platine suivant qu'il est platiné ou simplement poli (1).

Mais il ne suffit pas de choisir comme cathode un métal qui ait la propriété de relever la tension de polarisation de l'hydrogène au-dessus de la tension de polarisation de l'élément à précipiter, car cette propriété du métal constituant la cathode disparaît au moment où celle-ci se trouve recouverte par l'élément précipité, et alors la cathode joue le même rôle que si elle était constituée exclusivement par l'élément précipité. Il faut donc encore, pour que l'élément continue à se déposer, qu'il possède, lui aussi, la propriété de relever la tension de polarisation de l'hydrogène au-dessus de la tension de polarisation qui lui est propre.

En prenant les cathodes constituées par le métal même qu'il s'agit de déposer, on voit, d'après le tableau précédent, qu'on peut précipiter en solution fortement

(1) Voir Tafel : *Zeit. phys. chem.* p. 641-712 (1905) ; Muller : *Zeit. anorg. chem.* **26**, 1 (1900) ; Coehn et Dannenberg, *Zeit. phys. Chem.* **38**, 609 (1901).

Digitized by Google

acide non seulement les métaux dont les tensions, dans le tableau de la page 17, sont inférieures à celles de l'hydrogène, mais encore le plomb, l'étain et le cadmium. En effet, la tension de polarisation du plomb (0,16) est notablement inférieure à celle (0,64) de l'hydrogène se dégageant sur une cathode en plomb; il en est de même pour l'étain et pour le cadmium.

Nous donnerons, comme application de cette nouvelle méthode de séparation analytique, la séparation du zinc et du cadmium, métaux que nous n'avions pas réussi à séparer (1) avec une cathode en platine, à cause des valeurs trop rapprochées de leurs tensions de polarisation. Au contraire, nous avons pu en effectuer la séparation avec une cathode en cadmium et en bain très acide. Nos cathodes en cadmium n'étaient autres que nos électrodes en toile de platine recouvertes électrolytiquement de cadmium, en solution de cyanure.

Le cadmium et le zinc, amenés en solution à l'état de sulfates, sont additionnés d'un excès d'acide sulfurique concentré. La solution étendue à 300 cm^3 était traversée par un courant de 1 ampère. (*Voir résultats expérimentaux*, p. ***166***).

(1) Aussi bien en solution très légèrement acide (acétique), qu'en solution de cyanure, et si faibles qu'aient été les courants employés.

Digitized by Google

CHAPITRE V

Séparation des métaux les uns d'avec les autres

11. Une séparation de plusieurs métaux par des procédés purement électrolytiques comprendra une ou plusieurs des opérations suivantes:

1° L'addition à leur solution d'un acide fort qui permettra une première scission de métaux en deux divisions (et même en plusieurs divisions si l'on fait usage de cathodes constituées par différents métaux);

2° La formation, dans chacune de ces divisions, d'ions complexes en vue d'espacer suffisamment les valeurs des tensions de polarisation relatives à chaque métal;

3° La suppression des gaz aux électrodes (par l'un des procédés indiqués précédemment 7) ;

4° La séparation successive des métaux à la cathode par accroissement graduel de la tension de polarisation;

5° En dehors de ces opérations, on utilisera la propriété que possèdent un grand nombre de métaux (cobalt, nickel, manganèse, plomb, bismuth, argent, etc.) de pouvoir, dans certaines conditions, se déposer à l'état de peroxydes sur l'anode.

Nous ajouterons qu'il est assez rare qu'on puisse effectuer la séparation d'un grand nombre de métaux les uns d'avec les autres exclusivement par les procédés électrolytiques; on s'aide généralement des procédés gravimétriques (précipitation par H^2S, etc.).

Digitized by Google

CHAPITRE VI

Générateurs électriques et distribution du courant

12. Les générateurs électriques employés en analyse électrolytique doivent avoir une force électromotrice aussi constante que possible, et une capacité assez grande pour que cette force électromotrice reste constante pendant tout le cours de l'électrolyse. Les accumulateurs remplissent bien ces conditions.

Le mode de distribution du courant ou la répartition du courant dans les différents bains soumis simultanément à l'analyse électrolytique a son importance au point de vue de la simplicité des manipulations et du minimum d'encombrement.

Nous indiquerons ici le système de distribution que nous employons et qui est assez simple.

Une série d'accumulateurs sont reliés en tension. Ils sont groupés trois par trois et chacune de ces batteries de 3 accumulateurs constitue une source d'électricité distincte. Chaque batterie peut être chargée indépendamment des autres, grâce à une clé de charge (voir fig. 8) qui, suivant qu'elle est dans la position verticale ou horizontale, met la batterie sur la ligne de charge, ou au contraire l'en isole.

Dans chaque batterie les pôles + des éléments sont reliés à des plots en cuivre marqués 1 +, 2 +, 3 + ; de

Digitized by Google

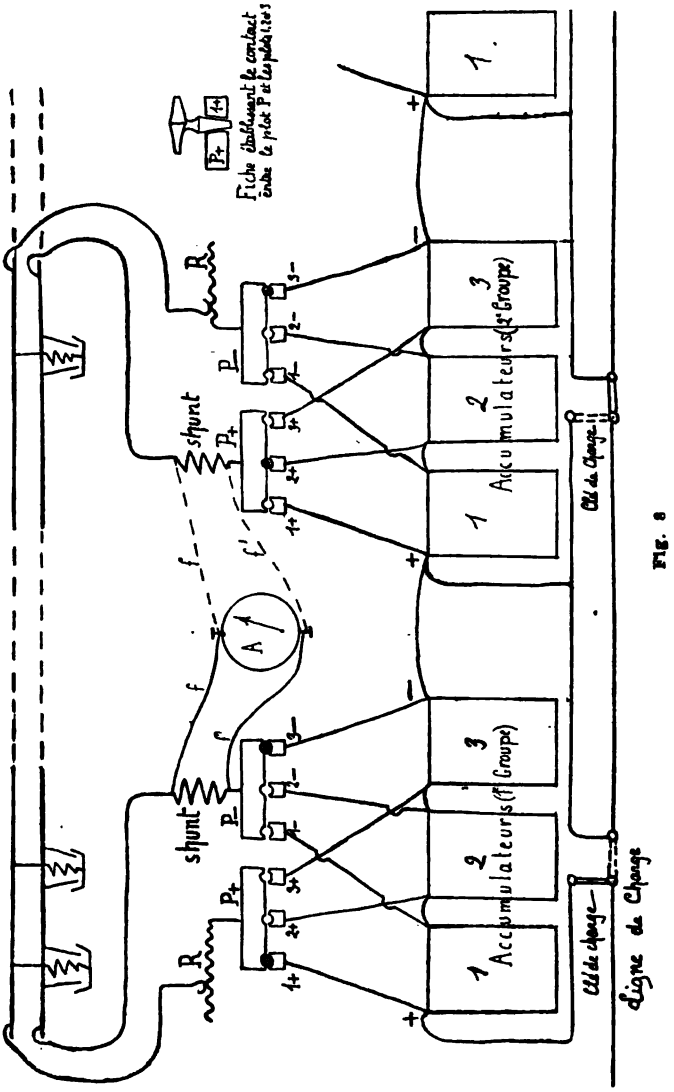


FIG. 8

Digitized by Google

même les pôles — de ces éléments sont reliés à des plots en cuivre marqués 1 —, 2 —, 3 —. Une fiche en cuivre peut relier électriquement un quelconque des plots 1 +, 2 +, 3 + avec un grand plot P + en cuivre qui communique électriquement avec l'anode de l'électrolyse. Une autre fiche peut relier également un quelconque des plots négatifs avec la cathode de l'électrolyse par l'intermédiaire du grand plot P —.

On voit, d'après la figure, que, suivant les positions de ces deux fiches, l'électrolyse est desservie par 1, 2 ou 3 accumulateurs de la batterie et qu'on peut grouper à volonté les accumulateurs 1 et 2, 2 et 3, ou 1, 2 et 3. Dans la figure 8, ce sont les accumulateurs 1, 2 et 3 du premier groupe et 2 et 3 du second groupe qui travaillent. Le rhéostat R réduit à volonté l'intensité du courant; celle-ci se lit sur un galvanomètre A (Chauvin et Arnoux) gradué en demi-dixièmes d'ampère qui est relié en dérivation — au moyen des fils volants ff' — avec un shunt de résistance connue. Le même ampèremètre sert pour plusieurs batteries : il suffit d'appliquer les fils volants ff' sur le shunt correspondant.

13. Les supports à électrodes sont constitués par une planche en bois horizontale (qui court tout le long de la table à 40 centimètres au-dessus de celle-ci) sur le dessus de laquelle sont vissées deux séries parallèles de prismes rectangulaires en laiton (fig.9). Chacune de ces pièces métalliques est percée de trois trous verticaux; celui du milieu est muni d'une vis destinée à serrer la tige de l'électrode. Les deux autres trous reçoivent les prises de courant. Le trou central seul se

Digitized by Google

continue au travers de la planche en bois pour laisser passer la tige de l'électrode. Pour grouper sur une même batterie plusieurs électrolyses, en tension ou en quantité, il suffit de grouper les prismes en tension ou en quantité au moyen de fiches reliées par des fils souples. Grâce à ce dispositif, d'une constitution très simple, les parties métalliques du support sont à l'abri des vapeurs dégagées des bains et toute chute de parcelles métalliques, provenant des supports dans le bain, est rendue impossible.

Les supports des électrodes sont portés par des montants en bois fixés à la table d'opération.

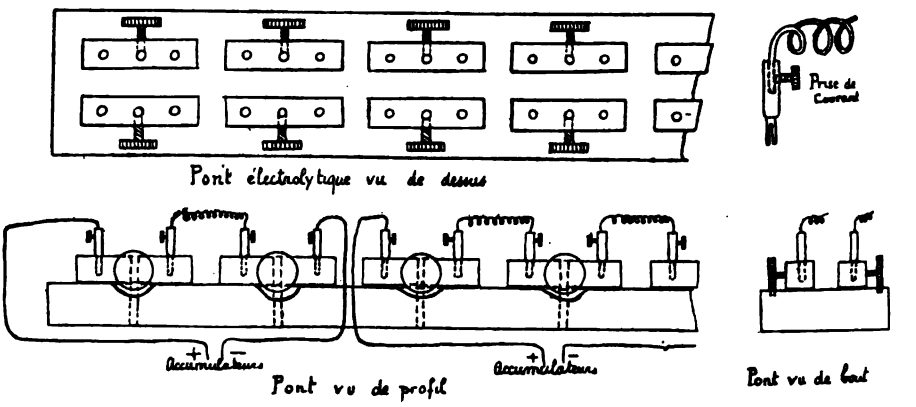


Fig. 9

Digitized by Google

DEUXIÈME PARTIE

DOSAGE DES MÉTAUX

CHAPITRE PREMIER

Pratique de l'Electrolyse

14. — Toutes les électrolyses dont il sera question ici se font avec l'appareil décrit précédemment (fig. 5). La spirale doit toucher le fond du verre et un écartement de 8 à 10 mm., doit séparer les bases inférieures des deux électrodes. *Le volume du bain sera toujours de 300* cm.^{3} *à moins que nous ne le contre-indiquions expressément*. Le lavage de l'électrode recouverte du dépôt est fait de la façon suivante : une fois le dépôt achevé, on retire rapidement le bain et on lui substitue immédiatement après un bain d'eau distillée soit pure, soit acidulée, soit alcalinisée, suivant la nature du dépôt, et le courant continue à traverser ce nouveau bain pendant quelques minutes. C'est là un lavage radical du dépôt électrolytique qui se trouve ainsi débarrassé de tous les sels qu'il pourrait retenir. Ce lavage est suivi d'un second semblable dans de l'eau distillée pure.

Digitized by Google

On détache enfin l'électrode dans cette dernière eau. Si c'est une anode recouverte de peroxyde, on la sèche directement après ; si c'est une cathode on la plonge encore dans de l'alcool absolu, puis on la sèche à 90°.

15. Il arrivera souvent que nous ayons à faire un dépôt électrolytique dans une solution contenant un précipité. On se gardera bien, en général, de filtrer ce précipité et de le laver pour lui enlever la portion d'électrolyte qu'il a entraînée. Ce lavage, en effet, ne sera jamais aussi efficace que la purification de ce précipité par le courant. Sous l'influence du courant, les précipités les plus gélatineux abandonnent la partie de sel métallique qu'ils avaient entraînée. Cette précieuse propriété du courant s'explique par l'une ou l'autre des causes suivantes:

1° Transport, d'un pôle à l'autre, de l'électrolyte entraîné;

2° Electrolyse de l'électrolyte entraîné;

3° Transport d'un pôle à l'autre des colloïdes.

15 bis. En général, nous supposerons les métaux à l'état de sulfates. Il est, en effet, toujours facile de faire passer un métal à l'état de sulfate par évaporation avec SO^4H^2. De plus l'anion $\overline{\overline{SO^4}}$ qui se porte à l'anode a l'avantage de ne pas attaquer celle-ci et de ne pas subir de changements importants sous l'influence du courant.

Nous ferons souvent usage du sufate d'ammoniaque pour augmenter la conductibilité du bain.

Digitized by Google

Nous rappellerons l'action du courant sur les acides acétique et oxalique auxquels nous aurons affaire quelquefois :

$$\underset{\text{acide acétique}}{2\,CH^3.\,CO^2H} = \underset{\text{éthane}}{C^2H^6} + 2CO^2 + 2H$$

A côté de l'éthane il se fait des traces d'éthylène

$$\underset{\text{acide oxalique}}{C^2O^4H^2} = 2\,CO^2 + H^2$$

Digitized by Google

CHAPITRE II

Métaux non susceptibles de se déposer en solution acide sur une cathode en platine

Manganèse, Zinc, Fer, Nickel, Cobalt. Cadmium, Etain, Plomb

Manganèse

16. Le dosage du manganèse à l'état métallique n'est pas pratique, ce métal décomposant l'eau. A l'état de peroxyde le manganèse se dépose à l'anode, aussi bien en solution acide qu'en solution alcaline ou neutre. Il faudra tenir compte de ce fait lors du dosage du plomb en solution nitrique à l'état de peroxyde, le manganèse pouvant se trouver avec le peroxyde de plomb, au moins en partie; de plus s'il y a du fer, ce métal peut se déposer également à l'anode — à un degré d'oxydation probablement très élevé — entraîné par le plomb ainsi que par le manganèse.

Le manganèse se rencontre toujours accompagné de fer et le fer a une tendance marquée à se porter à l'anode (1) en même temps que le peroxyde de manganèse, à un degré d'oxydation probablement très élevé.

Nous avons réussi à éviter cet entraînement du fer

(1) Comme l'avait déjà signalé Classen.

Digitized by Google

et à rendre *la séparation électrolytique du manganèse d'avec le fer* aussi simple que rigoureuse par l'addition de SO^2 à leur solution.

17. Nature de l'électrolyte : Solution de sulfate de manganèse additionnée de sulfite d'ammoniaque et de citrate d'ammoniaque (1). L'action réductrice de SO^2, ou plus exactement du sulfite d'ammoniaque, agit d'une part pour retarder la formation du peroxyde de manganèse à l'anode et, d'autre part, pour éviter l'oxydation, sous l'influence du courant, du citrate d'ammoniaque. Sans SO^2, en effet, ce sel serait détruit et aussitôt le fer et le manganèse précipiteraient, à l'état d'hydrates, au sein du liquide. Le fer, lorsqu'il est en présence de manganèse, doit être à l'état de sulfate ferrique. Le sulfate ferreux, en effet, en présence de SO^2 et du sulfate de manganèse peut se réduire sous l'influence du courant à l'état de sulfure de fer insoluble. Cette réduction du sulfate ferreux ne se produit qu'en présence de quantités notables de manganèse.

La solution des sulfates de fer et de manganèse, qui peut contenir quelques gouttes de SO^4H^2 libre, est additionnée de 5 gr. d'acide citrique, de 50 à 100 cm^3 (suivant la quantité de fer) d'une solution saturée d'acide sulfureux, de 25 cm^3 d'ammoniaque à 22° B. On revient à la neutralité par addition de SO^4H^2 ; enfin, on alcalinise avec 25 cm^3 d'ammoniaque à 22° B.

On dépose le fer sur la cathode en toile de platine; l'électrolyse se fait à la température de 40°, avec un

(1) Hollard et Bertiaux : *Bul. Soc. Chim. t.* **29**, p 926, année 1903.

Digitized by Google

courant de 1 ampère, le volume de la solution ayant été porté à 300 cm³. Avec une proportion convenable d'acide sulfureux le fer se dépose complètement sur la cathode avant l'arrivée du peroxyde de manganèse à l'anode, ou tout au moins de quantités notables de ce peroxyde.

On retire rapidement le bain et on lui substitue un bain très étendu en ammoniaque et en citrate d'ammoniaque, le courant continuant à passer. On détache ensuite la cathode dans de l'eau distillée, on la plonge dans de l'alcool absolu, on la sèche et on la pèse pour fer

Ce mélange de citrate d'ammoniaque et d'ammoniaque contenu dans le bain laveur évite la précipitation de sels insolubles de manganèse sur le fer.

Les chiffres obtenus pour le fer sont très légèrement exagérés (voir *résultats expérimentaux* page *164*) à cause de l'entraînement avec le fer de traces de carbone (provenant de l'acide citrique) et de traces de soufre (provenant de la réduction du sulfate en sulfure de fer). La pesée donne cependant des chiffres plus exacts que ceux obtenus au permanganate sur la solution du fer dans de l'acide sulfurique ; le terme de la réaction du permanganate est, en effet, difficile à saisir à cause de la présence de traces d'hydrogènes sulfuré et carboné provenant du soufre et du carbone entraînés avec le fer.

Pour doser le manganèse dans le bain, on y ajoute le premier liquide de lavage (contenant de l'ammoniaque et du citrate d'ammoniaque étendus). On acidule le tout avec SO^4H^2.

On dissout dans ce bain acide le peroxyde de

Digitized by Google

manganèse qui a pu commencer à se déposer sur la spirale. On concentre ce bain au moins à 250 cm^3. On y ajoute 25 cm^3 d'une solution saturée de SO^2, puis de l'ammoniaque à 22° B. en excès de 25 cm^3. Cet excès de SO^2 est nécessaire pour prévenir l'oxydation du citrate d'ammoniaque qui amènerait la précipitation, au sein du liquide, d'oxydes de manganèse. On étend à 300 cm^3.

Le courant doit être de $\frac{1}{2}$ ampère et la température du bain de 90 à 95° pendant tout le cours de l'électrolyse. Au bout de quelques heures, le manganèse est complètement déposé. Avant de retirer les électrodes on rend le bain légèrement ammoniacal s'il n'est plus alcalin, sous peine d'y redissoudre une partie du manganèse ; puis on y fait tomber la toile de platine. Celle-ci est recouverte de superoxydes de manganèse (1) qui se décomposent sous l'influence de l'ammoniaque du bain avec dégagement gazeux et passent à l'état de $Mn\ O^2$. On retire la toile et on la plonge successivement dans 2 bains contenant de l'eau bouillante légèrement ammoniacale. Enfin on la calcine au rouge sombre pour faire passer le peroxyde de manganèse à l'état de Mn^3O^4 Il est préférable d'éviter le contact direct de la flamme et d'introduire d'abord, comme nous le faisons, la toile dans un gobelet de platine mince puis de chauffer fortement celui-ci.

Le poids de Mn^3O^4 est obtenu par différence entre le

(1) Nous nous en sommes assurés en dosant l'oxygène actif par le permanganate de potasse et l'acide oxalique.

Digitized by Google

poids de l'électrode recouverte de Mn^3O^4 et le poids de l'électrode pris *avant* l'électrolyse et non *après*. En prenant le poids *après* on aurait des chiffres un peu forts parce qu'après la dissolution de Mn^3O^4 (dans un mélange d'acides nitrique et oxalique) le platine qui a été quelque peu désagrégé pendant l'électrolyse peut perdre quelques milligrammes.

Il arrive le plus souvent qu'une petite partie du peroxyde de manganèse, qui n'est pas très adhérent à la toile de platine, tombe dans le verre. On filtre alors ce précipité, on le lave à l'eau bouillante ammoniacale et on calcine le filtre dans le gobelet de platine avec la toile recouverte de peroxyde.

18. — On ne peut songer à peser le peroxyde à cause de la variation constante de poids qu'il subit pendant la dessiccation et de la forte proportion de superoxydes qu'il contient. Ainsi 0 gr. 1 de manganèse, qui correspond à 0 gr. 1582 de MnO^2, nous a donné, aux différentes températures, les chiffres suivants : (ces chiffres sont les moyennes de deux séries d'expériences.) On n'a pas décomposé ici les superoxydes par l'ammoniaque *(17)*.

à 100°	0,1976
120°	0,1927
140°	0,1887
160°	0,1832
180°	0,1773
200°	0,1702

Zinc

19. Nature de l'électrolyte. — 1° *Sulfate de zinc additionné de sulfite de soude, de cyanure de potassium et*

Digitized by Google

de soude. 2° Sulfate de zinc et d'ammoniaque additionné de citrate et de sulfate de soude et d'un léger excès d'acide citrique.

On a souvent préconisé — pour déposer le zinc — les solutions de cyanures alcalins et les solutions de sels de zinc acidulées avec de l'acide acétique.

Vortmann (1) a recommandé les solutions de cyanures alcalins pour déposer le zinc en présence de fer, ce métal passant à l'état de ferrocyanure alcalin. Il recommande, à cet effet, d'ajouter CyK à la solution de zinc et de fer jusqu'à redissolution du précipité, puis de la soude en excès ; mais il n'indique aucune proportion dans ces réactifs. Avec ces indications, il est difficile d'éviter la formation d'hydrate ferrique insoluble. Sans éviter complètement la formation de ce précipité, nous le réduisons cependant à presque rien en faisant passer le zinc et le fer à l'état de sulfites avant de les traiter par CyK. — Nous arrivons ainsi à déposer le zinc facilement en présence de 1 gr. de fer. De plus, nous indiquons les proportions les plus convenables de cyanure et de soude, ce que n'a pas fait Vortmann.

En présence d'aluminium, la méthode s'applique très bien.

Quant à l'emploi de l'acide acétique, il ne constitue pas un bon réactif pour maintenir le bain constamment acide c'est-à-dire dans des conditions où le dépôt de zinc est compact et non spongieux. En effet, l'acide

(1) Vortmann *Monatsheft f. Chemie* 14, 536 (1893).

Digitized by Google

acétique se décomposant sous l'influence du courant, le bain devient alcalin et aussitôt le zinc se dépose à l'état spongieux. La méthode à l'acide acétique ne peut donc convenir que lorsqu'on a de petites quantités de zinc à déposer. Au contraire, avec l'acide citrique, qui maintient le bain constamment acide, on n'a pas ces inconvénients. — La présence de sulfate de soude dans le bain favorise la compacité et le poli du zinc (voir 7, 2°).

1° *Sulfate de zinc additionné de sulfite de soude, de cyanure de potassium et de soude.*

Le zinc peut être accompagné de *fer*, ces deux métaux doivent être à l'état de sulfates en solution dans l'eau légèrement sulfurique. La solution est additionnée d'un excès d'une solution saturée de SO^2 et mise à bouillir, ce qui réduit le fer. On ajoute ensuite dans le liquide très chaud du carbonate de soude en petit excès, puis une solution de SO^2 jusqu'à redissolution du précipité formé. Le liquide est alors versé dans (1) un mélange de 40 cm^3 de soude à 15°B, et de 40 à 60 cm^3 de cyanure de potassium à 20 % suivant la quantité de fer et pour des quantités de fer ne dépassant pas 1 gr. Le fer a passé ainsi à l'état de ferrocyanure. On étend à 300 cm^3 et on électrolyse à froid avec un courant de 0,4 ampère. La cathode doit être recouverte préalablement de cuivre à cause de l'adhérence du zinc sur le platine, adhérence qui constitue un véritable

(1) En versant dans le sens inverse, on favoriserait la formation du précipité d'hydrate ferrique insoluble.

Digitized by Google

alliage. Le zinc déposé peut contenir quelques milligr. de fer (voir *résultats expérimentaux* p. *165*) qu'on dose au permanganate de potasse.

En présence d'une quantité notable de fer le liquide est jaune (c'est la couleur du ferrocyanure de potassium). Le liquide serait brun si les 40 cm^3 de soude ne suffisaient pas largement à neutraliser l'excès de SO^2. Aussi la couleur brune n'apparaît-elle que lorsqu'on a ajouté un trop grand excès de SO^2. Dans ce cas on rajoute quelques cm^3 de soude jusqu'à ce qu'apparaisse la coloration jaune, qui ne se forme que lentement. En l'absence d'un excès suffisant de soude (liqueur brune) il se formerait à l'électrolyse autour de l'anode un précipité de bleu de Prusse (1). Un trop grand excès de soude, au contraire, favoriserait la précipitation de l'hydrate ferrique.

La présence de l'*aluminium* ne gêne pas ; elle nécessite simplement pour le maintien de ce métal en dissolution une plus grande quantité de soude ; ce réactif est ajouté après que le mélange sus-indiqué a été fait. Il ne suffit pas de mettre la quantité de soude juste suffisante pour dissoudre le précipité d'alumine, mais il faut encore ajouter un excès de 3 gr. compté en NaOH pour qu'il ne se produise pas de précipité d'alumine au cours de l'électrolyse.

(1) $\overline{\overline{\overline{\overline{Fe\ Cy^6}}}} + 2\ H^2O = H^4\ Fe\ Cy^6 + O^2$

Anion du ferrocyanure de potassium — Acide ferrocyanhydrique

$7\ H^4\ Fe\ Cy^6 + O^2 = 24\ CyH + (Fe^2)^{\cdot\cdot}\ (Fe\ Cy^6)_3^{\cdot\cdot\cdot} + 2\ H^2O$

bleu de Prusse

Digitized by Google

Le *manganèse*, s'il y en a, reste insoluble à l'état d'hydrate.

2° *Sulfate de zinc additionné de sulfate d'ammoniaque, de citrate et de sulfate de soude, avec excès d'acide citrique.* Le procédé suivant ne peut s'appliquer en présence de fer. La solution de sulfate de zinc pouvant contenir un léger excès de $SO^4 H^2$ est additionnée de 12 gr. 5 de sulfate d'ammoniaque. On verse ensuite 50 cm³ de soude à 15° B. puis 2 gr. d'acide citrique, puis de l'acide sulfurique jusqu'à neutralisation; on revient alcalin avec quelques gouttes de soude. Enfin le tout est additionné de 2 gr. d'acide citrique. On étend à 300 cm³. La cathode doit être préalablement cuivrée pour les raisons indiquées plus haut (1°). Le courant doit être de 1 ampère.

Le sulfate de soude qu'on a formé dans le bain par addition de soude et d'acide sulfurique empêche le zinc de donner des dépôts spongieux même lorsque ces dépôts atteignent des poids importants (voir *résultats expérimentaux* p. *165*). — Le sulfate de soude relève ici la tension de polarisation de l'hydrogène en engageant cet élément dans un sel complexe (voir 7, 2°).

20. Séparation du zinc et du nickel. (voir *31*).

Cadmium (1)

21. Nature de l'électrolyte.—Le cadmium se dépose : *1° à peu près dans les mêmes conditions que le zinc qui*

(1) Le cadmium ici n'est pas à sa place ; il devrait être placé après le nickel et le cobalt.

Digitized by Google

l'accompagne presque toujours; 2° en solution fortement acide avec l'emploi d'une cathode cadmiée.

1° Le procédé si vanté de la *séparation du cadmium et du zinc* en solution de cyanure avec l'emploi d'un courant faible qui doit précipiter le cadmium seul ne nous a donné aucun résultat satisfaisant : si faible que soit le courant, le cadmium entraîne du zinc ;

2° *Solution fortement acide avec emploi d'une cathode cadmiée* (1). Avec l'emploi d'une cathode cadmiée la tension de polarisation de l'hydrogène prend une valeur intermédiaire à celle du cadmium et du zinc (voir *10*). Si donc on rend l'électrolyte suffisamment acide le cadmium se dépose seul, même en présence d'une grande quantité de zinc. Nous n'avons pas besoin de revenir sur la théorie du procédé qui a été donnée (voir *10*).

La solution de sulfate de cadmium est additionnée d'un excès de 5 cm^3 d'acide sulfurique à 66°B. La présence du sulfate de soude ne nuit pas, au contraire, puisque ce sel relève, comme nous l'avons vu (7, 2°), la tension de polarisation de l'hydrogène. Une proportion de sulfate de soude correspondant à 10 gr. de $SO^4 Na^2$ convient spécialement bien. On étend à 300 cm^3 et on électrolyse avec une intensité de 1 ampère sur une cathode cadmiée. Le cadmiage de la toile de platine devient tout à fait inutile pour des bains contenant

(1) Hollard : *Bul. Soc. Chim. t.* **29**, p. 217 ; année 1903.

Digitized by Google

0 gr. 05 de cadmium (1) et davantage — pour notre volume de 300 cm³ — parce qu'alors la proportion des ions $\overset{++}{Cd}$ est suffisante pour former à la cathode, malgré la présence de l'hydrogène, une petite couche de cadmium métallique qui relève immédiatement la tension de polarisation de l'hydrogène et empêche cet élément de nuire au dépôt du reste du cadmium. Mais lorsqu'on a affaire à des bains très pauvres en cadmium, en contenant moins de 0 gr. 05, la précipitation électrolytique ne peut plus se faire sur platine, mais elle peut se faire sur platine cadmié.

En présence d'une grande quantité de sulfate de zinc — qui relève la tension de polarisation de l'hydrogène — ce minimum de 0 gr. 05 de cadmium qui permet encore à ce métal de se déposer sur platine, peut être abaissé légèrement.

Les méthodes de séparation du cadmium, en solution acide et avec cathode en platine, méthode que plusieurs auteurs ont déjà proposées, sont donc inexactes ou plutôt elles ne s'appliquent qu'à des concentrations relativement élevées de cadmium.

La *nature physique* du cadmium qui recouvre la cathode de platine avant l'électrolyse exerce une influence si considérable sur la valeur de la tension de polarisation de l'hydrogène que certains cadmiages, comme nous

(1) Il sera prudent de ne renoncer au cadmiage de la toile qu'avec des bains contenant au moins 0 g. 1 de Cd ; il se peut en effet, que ce minimum de 0 g. 05 — trouvé avec nos toiles de platine déjà vieilles — varie un peu avec la nature physique du platine.

Digitized by Google

allons le voir, sont impropres à recevoir le dépôt du cadmium en solution acide :

a) Si on effectue le cadmiage par électrolyse d'une solution de cadmium fortement acide (sulfurique), qu'on sèche la toile recouverte et qu'on s'en serve, une fois pesée, comme cathode cadmiée, on n'arrivera que difficilement à précipiter complètement le cadmium d'un bain ne contenant que quelques milligr. de ce métal.

b) Ce même bain précipitera au contraire tout son cadmium si le cadmiage a été fait en solution à peine acide.

c) Mais si, après avoir séché la toile cadmiée suivant *b*, on la brosse jusqu'à la rendre polie (ce qui ne se fait pas sans perte d'un peu de cadmium), la précipitation du cadmium sur cette nouvelle surface est nulle ou tout au moins très incomplète.

d) Si le cadmiage se fait en solution de cyanure de potassium (4 gr. de Na OH + 8 gr. de CyK avec un courant de 0,4 ampère), la toile recouverte, séchée et pesée est parfaitement apte à recevoir le cadmium des bains acides les plus pauvres en cadmium. Ajoutons que c'est en bain de cyanure de potassium qu'on obtient les plus beaux cadmiages ; le dépôt est blanc d'argent, tandis qu'avec les autres procédés, il est gris.

Il résulte des considérations qui précèdent que pour déposer le cadmium d'une solution pauvre, on peut encore — au lieu de se servir d'électrodes cadmiées — ajouter au bain acide une quantité connue de sulfate de cadmium (correspondant au moins à 0 gr. 05 de cadmium). Du poids trouvé, on déduira la quantité de cadmium ajoutée.

Digitized by Google

La *présence du zinc* ne gêne nullement le dosage du cadmium en solution acide, même en présence de fortes proportions de zinc (voir *résultats expérimentaux* p. *166*.

La *présence du fer* ne gêne pas non plus : avec le sulfate ferrique le dépôt de cadmium est plus cohérent qu'avec le sulfate ferreux. Dans ce cas le dépôt de cadmium peut être accompagné de quelques dixièmes de milligr. de fer (voir *résultats expérimentaux)* qu'on peut doser, d'ailleurs, par le permanganate.

Fer

22. Le fer ne s'électrolyse pas en solution acide à moins que l'acide soit un acide faible (organique). Dans ce cas l'acide se décompose sous l'influence du courant (nous l'avons observé pour les acides citrique. acétique et oxalique) ; avec les acides acétique et oxalique le bain ne tarde pas à devenir alcalin, ce qui provoque la précipitation de sels basiques de fer. Aussi, avec des solutions de fer acidifiées par un acide organique, le dépôt de fer est-il incomplet, à moins que l'on ait à faire à des teneurs en fer très faibles.

Les solutions alcalines, où le fer est maintenu en solution à la faveur d'oxalates et d'acétates alcalins, ne tardent pas, elles aussi, à donner lieu à un précipité de sels basiques de fer. Au contraire, avec le citrate d'ammoniaque que nous préconisons, le fer reste en solution s'il est accompagné d'acide sulfureux ; ce réducteur s'oppose, en effet, à l'oxydation, sous l'influence du courant, du citrate d'ammoniaque. — L'addition de

Digitized by Google

SO^2 aux solutions alcalines d'oxalate et d'acétate n'empêche pas la précipitation des sels basiques de fer.

23. Nature de l'électrolyte. *Sulfate de fer, citrate d'ammoniaque et sulfite d'ammoniaque* (1). Nous avons décrit cette méthode à propos du manganèse *(17)*, nous n'avons donc pas besoin d'y revenir. Avec cette méthode nous avons pu déposer facilement 5 gr. de fer. Nous avons aussi pu déposer intégralement 10 gr. de fer. — Pour 5 gr. de fer, il faut porter les quantités d'acide citrique et de solution de SO^2, respectivement à 15 gr. et 100 cm^3.

24. Séparation du fer d'avec l'aluminium (2). En présence d'aluminium la même méthode s'applique très bien sans modification.

Grâce à SO^2 l'alumine ne tend plus à se précipiter au cours de l'électrolyse, le sel organique n'étant plus oxydé par le courant.

Dosage de l'aluminium. Les eaux-mères provenant de l'électrolyse du fer sont évaporées à sec avec $SO^4 H^2$ en excès. Pour détruire le reste des matières organiques, on reprend le résidu par un mélange à volumes égaux d'acides sulfurique et nitrique, puis on évapore de nouveau à sec. Le résidu est dissous dans de l'eau aiguisée de HCl et la solution filtrée est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque puis mise à bouillir : l'alumine précipite; on la lave, on la filtre et on la pèse à l'état de $Al^2 O^3$.

---

(1) Hollard et Bertiaux : *Bul. Soc. Chim.* t. **29**, p. 926; année 1903.
(2) Hollard et Bertiaux : *Loc. cit.* t. **29**, p. 927 ; année 1903.

Digitized by Google

25. Séparation du fer et du zinc (voir *zinc : 19, 1°*).

26. Méthode iodométrique pour le dosage du fer (1). Lorsque le fer se trouve à l'état d'hydrate, il est souvent commode d'avoir recours à la méthode volumétrique suivante : L'hydrate ferrique est d'abord privé de toute trace de NO^3H qu'il a pu entraîner si, comme c'est le cas général, il a été précipité d'une liqueur contenant cet acide. L'hydrate est dissous dans le moins possible de HCl. La solution ainsi obtenue est additionnée de bicarbonate de soude qui neutralise la plus grande partie de l'acide et remplit de gaz carbonique le flacon. Ce flacon est bouché à l'émeri et jauge 250 cm^3 environ. La solution acide (qui doit être jaune sans nuance de rouge) est étendue à 125 cm^3 environ puis additionnée de 5 cm^3 de sulfure de carbone et d'un excès d'iodure de potassium (en solution très concentrée). On bouche immédiatement le flacon, on agite et on laisse 1/2 heure. Les ions ferriques deviennent ions ferreux et il y a production d'iode libre qui se dissout au moins en partie dans le sulfure de carbone :

$$Fe^2\,Cl^6 + 2KI = 2Fe\,Cl^2 + 2KCl + 2I.$$

(1) Nous avons publié cette méthode en 1902 (Hollard : *C. R. du 4e Congrès international de Chimie appliquée*, tome III p. 215), c'est-à-dire que nous l'avons trouvé bien avant Namias et Carcano qui l'ont donné comme étant d'eux en 1904. La seule différence entre leur publication et la nôtre consiste dans l'emploi du chloroforme qu'ils préconisent, tandis que nous employons le sulfure de carbone. Le sulfure de carbone permet à la réaction de s'achever en une demi-heure au plus, tandis qu'avec le chloroforme, au dire de Namias et de Carcano eux-mêmes, elle nécessite 12 heures.

Digitized by Google

On laisse CS^2 dans le flacon et, sans décanter le liquide surnageant, on titre avec l'hyposulfite l'iode libre dont le départ est indiqué par la décoloration du CS^2. *La réaction serait incomplète et susceptible d'être inversée sans la présence du sulfure de carbone* qui éloigne constamment un des produits (l'iode). La quantité de sulfure de carbone indiquée (5 cm^3) est nécessaire pour rendre la réaction absolument complète. Cette méthode n'est autre que celle de Mohr, avec cette différence capitale que *toute réaction inverse est évitée.* Mohr opérait à chaud, sous pression et avec de l'amidon. Sa méthode nous a donné des résultats beaucoup trop faibles.

Nickel et Cobalt

27. Avec le nickel et le cobalt commencent les métaux dont les tensions sont assez voisines de celles de l'hydrogène pour pouvoir se déposer, même en présence d'un excès notable d'acide, sur des électrodes en platine. C'est ainsi qu'une concentration en acide nitrique à 36° de 1/150 en volume ou une concentration en acide sulfurique de 1/60 en volume n'empêchent pas une partie du nickel de se déposer sur la cathode (1).

La proche parenté du nickel et du cobalt permet d'attribuer au cobalt toutes les méthodes électrolytiques que nous indiquons pour le nickel. D'ailleurs, au cours de

(1) C'est ce que nous avons observé pour une intensité de 1 ampère.

Digitized by Google

nos nombreuses analyses, nous n'avons jamais trouvé de différences dans les propriétés électrolytiques du nickel et du cobalt.

28. Nature de l'électrolyte : *1° Sulfate de nickel, sulfate d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque ; 2° Sulfate de nickel, sulfite d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque ; 3° Nitrite complexe de nickel et d'ammonium.* Les électrolytes 2° et 3° serviront à la séparation du nickel et du zinc.

1° *Sulfate de nickel, sulfate d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque* (1). Les proportions d'ammoniaque et de sulfate d'ammoniaque peuvent être quelconques avec l'usage de nos cathodes en toile qui permettent une circulation parfaite du liquide et des gaz à travers tout l'électrolyte.

Il faut toutefois qu'il y ait un excès d'ammoniaque pour éviter la formation de peroxyde de nickel sur l'anode; ce peroxyde étant mauvais conducteur s'opposerait au passage du courant. Il faut, d'autre part, que l'excès d'ammoniaque ne soit pas exagéré pour ne pas diminuer la conductibilité du bain. La proportion d'ammoniaque libre indiquée par Frésénius et Bergmann est très convenable : 25 cm³ d'ammoniaque à 22° pour un volume de 300 cm³. La proportion de sulfate d'ammoniaque (indiquée par les mêmes auteurs) de 12 gr. pour le même volume est très convenable aussi ; une proportion plus grande ne nuit d'ailleurs pas.

---

(1) D'après la méthode de Frésénius et Bergmann.

Digitized by Google

Le courant doit être de 0,5 ampère à froid et de 1 ampère à chaud (90° environ). Nous préférons de beaucoup l'électrolyse à chaud qui est beaucoup plus rapide, d'autant qu'à chaud, comme nous l'avons observé, le *nickel se dépose avec une rapidité très supérieure à celle indiquée par son équivalent électro-chimique*, ce qui tend à prouver que le nickel, au moment de se déposer, est monovalent. Comme pour toutes les électrolyses, les dernières fractions de nickel sont plus longues à se déposer que les premières à cause de la grande proportion d'hydrogène qui accompagne ces dernières fractions (*2*). Lorsqu'un essai au sulfhydrate d'ammoniaque ne décèle plus la présence du nickel, on laisse le courant passer encore 1 heure pour être sûr d'enlever tout le métal. On dépose ainsi facilement jusqu'à 5 grammes de nickel ; probablement plus encore, mais nous ne l'avons pas essayé.

29. Lorsque *le nickel est accompagné d'aluminium ou de fer*, ce dernier étant à l'état de sulfate ferrique, il convient avant d'introduire les 25 cm³ d'ammoniaque libre, d'ajouter 2 à 3 cm³ d'ammoniaque en excès et de faire bouillir un instant pour précipiter complètement le fer et l'alumine. On électrolyse ensuite le nickel à chaud sans s'occuper du fer ; le dépôt de nickel est parfaitement exempt de fer (1). Le précipité

(1) C'est Vortmann qui a indiqué l'électrolyse du nickel en présence de l'hydrate ferrique ; mais son nickel contient du fer, aussi recommande-t-il de redissoudre le dépôt et de le réelectrolyser. La présence du fer dans son nickel tient peut-être à ce qu'il emploie comme cathode une capsule avec laquelle l'hydrate ferrique est constamment en contact.

Digitized by Google

d'hydrate de fer et d'alumine qui se trouve dans le liquide ne gêne pas le dépôt de nickel, et le courant enlève à ce précipité le nickel qu'il a entraîné bien plus complètement que ne le feraient des filtrations et des lavages répétés. Une fois le nickel déposé, on filtre le précipité d'hydrate qui peut retenir encore un peu de nickel, on le redissout dans le moins possible de SO^4H^2, on neutralise par de l'ammoniaque qu'on ajoute en excès et on jette le tout dans le premier liquide ; on électrolyse comme précédemment à chaud en présence d'un grand excès d'ammoniaque et en se servant de la cathode déjà recouverte de la première partie du nickel.

30. Séparation du nickel d'avec l'aluminium (1). On opère exactement comme pour séparer le fer d'avec l'aluminium (***24***).

31. Séparation du nickel d'avec le zinc. — Avant d'indiquer les méthodes auxquelles nous nous sommes arrêtés, nous tenons à dire que cette séparation n'a pu être effectuée par nous ni en solution de sulfate avec excès d'ammoniaque, ni en solution de cyanure de potassium, si faibles qu'aient été les tensions électriques employées, à cause des tensions de polarisation trop rapprochées du nickel et du zinc. Dans le premier cas le nickel entraînait du zinc; en solution de cyanure où l'ordre des tensions est inverse — on a affaire à des sels complexes — le zinc entraînait du nickel.

---

(1) Hollard et Bertiaux : *Bul. Soc. Chim.* t. 29. p. 928 ; année 1903

Digitized by Google

Nous avons pu effectuer cette séparation en supprimant le dégagement des gaz aux électrodes (1re *méthode)* ou par l'emploi d'une anode soluble qui évite le dégagement d'oxygène à l'anode (2e *méthode)*. Dans une *troisième* méthode nous faisons passer le zinc à l'état de nitrite complexe.

1re Méthode : Sulfate de nickel, sulfite d'ammoniaque, sulfate de magnésie avec excès d'ammoniaque (1). — Nous ajoutons au bain une solution saturée de SO^2 qui s'oxyde aux dépens de l'oxygène anodique et empêche celui-ci de se dégager ; nous ajoutons aussi du sulfate de magnésie qui, en formant un sel complexe avec l'ammoniaque, empêche la plus grande partie de l'hydrogène de se dégager sur la cathode (7, 2°). L'absence presque totale des gaz anodique et cathodique permet au nickel de se séparer d'avec le zinc (voir 7).

L'emploi de SO^2 exige des précautions dont nous avons déjà parlé (7, 3°). Il est important de se conformer aux conditions suivantes :

Le nickel et le zinc, à l'état de sulfates, sont additionnés de 15 cm³ d'ammoniaque à 22° B., puis d'acide sulfurique jusqu'à neutralité, de sulfate de magnésie (5 gr.), de 5 cm³ d'une solution saturée de SO^2, enfin d'ammoniaque à 22° B. en excès de 25 cm³. On étend à 300 cm³ et on électrolyse avec un courant de 0,1 ampère, à la température de 90° environ. Il importe de ne jamais laisser la température tomber au-dessous de cette va-

(1) Hollard et Bertiaux : *loc. cit.* t. **31**, p. 102 ; année 1904.

Digitized by Google

leur. Au bout de 4 heures au maximum, pour des quantités de nickel qui ne dépassent pas 0 gr. 25, une prise de 1 à 2 cm^3 du bain ne doit plus se colorer en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque, cette coloration noire indiquant la présence du nickel. On laisse encore 1 heure à l'électrolyse, puis on retire la cathode et on la plonge directement dans de l'eau distillée. Une deuxième immersion de quelques minutes dans de l'eau distillée est suivie d'un lavage à l'alcool. Enfin on sèche et on pèse. Le lavage avec passage du courant (*14*) ne peut se faire ici parce que la toile, en quittant le bain, est encore imprégnée de la solution de zinc ; celle ci se dilue dans l'eau de lavage et peut, sous l'influence du courant, former un léger dépôt de zinc sur le nickel.

Il ne faudrait pas trop prolonger le passage du courant, une fois le nickel déposé, car l'oxydation du sulfite d'ammonium pourrait permettre au zinc de se déposer. Le fer qui peut être en présence ne va pas sur la cathode s'il y en a moins de 0 gr. 1.

Le dosage du zinc se fait de la façon suivante :

Le liquide privé de nickel — auquel on ajoute la première eau qui a lavé la cathode — est mis à bouillir avec H^2O^2 pour oxyder ce qui reste de SO^2 et pour peroxyder le fer. L'hydrate ferrique est filtré, redissout dans le moins possible d'acide sulfurique, puis précipité par l'ammoniaque ; cette opération est répétée jusqu'à ce que l'hydrate ferrique ne retienne plus de zinc.

Les liquides filtrés réunis sont neutralisés par $SO^4 H^2$, puis additionnés successivement de 5 grammes de soude

Digitized by Google

(comptés en NaOH), de 2 grammes d'acide citrique, d'acide sulfurique ajouté jusqu'à neutralité. On revient alcalin avec quelques gouttes de soude. Enfin le tout est additionné de 2 grammes d'acide citrique. On étend à 400 cm^3 et on électrolyse avec un courant de 1 ampère sur une cathode cuivrée.

2° Méthode : Anode soluble. — La suppression de l'oxygène à l'anode peut encore s'obtenir par l'emploi d'une anode soluble. Cette méthode ayant déjà été décrite (7, 4°), nous n'avons pas à y revenir.

3° Méthode : Nitrite complexe de nickel et d'ammonium (1) — En faisant passer le mélange de nickel et de zinc à l'état de nitrites doubles d'ammoniaque, le zinc seul passe à l'état de sel complexe, c'est-à-dire que, même pour des tensions élevées, ce métal ne s'électrolyse pas. Nous attribuons à ce sel complexe la constitution :

$Am^2\,[(NO^2)^4Zn]$ *dissociable en ions* $2\overset{+}{Am}$ et $\overline{\overline{(NO^2)^4Zn}}$

nitrite complexe de zinc et d'ammonium

Le mode opératoire est le suivant:

Le nickel et le zinc, à l'état de sulfates, sont additionnés successivement de 5 grammes de sulfate de magnésie (2), de 25 cm^3 d'ammoniaque à 22°B., d'acide sulfu-

(1) Hollard et Bertiaux : *C. R. de l'Ac. des sciences t.* C.XXXVIII p. 1605 (1904).

(2) La présence de sulfate de magnésie, bien qu'ici pas absolument nécessaire, favorise cependant la bonne qualité du dépôt de nickel en relevant la tension de polarisation de l'hydrogène (7, 2°).

Digitized by Google

rique étendu jusqu'à ce que le bain devienne acide, de 12 gr. 5 de nitrate d'ammoniaque, enfin d'un excès d'une solution saturée de SO^2 (on en met au moins 25 cm^3). On fait bouillir jusqu'à ce que l'odeur de SO^2 ait disparu ; on étend d'eau et on ajoute 25 cm^3 d'ammoniaque à 22° B. Le liquide étendu à 300 cm^3 est traversé par un courant de 1 ampère, à la température de 85° environ. Le nickel se dépose en quelques heures au plus. Le lavage se fait comme dans la 1re méthode. La rapidité avec laquelle les premières parties de nickel se déposent permet d'attribuer au nickel dans ce bain une valence égale à l'unité. Les dernières parties du métal sont toujours plus longues à se déposer à cause du dégagement simultané de l'hydrogène à la cathode (*2*).

Etain

32. L'électrolyse du sel complexe d'oxalate d'étain ammoniacal, qui a été indiqué par Classen, donne un beau dépôt d'étain. Mais le bain ne tarde pas à devenir alcalin par suite de la conversion de l'oxalate en carbonate ; l'étain précipite alors à l'état d'oxyde. — Pour éviter cette alcalinité, Classen ajoute au bain de l'acide acétique ou oxalique en excès. On arrive ainsi à retarder, mais non pas à éviter, le moment où le bain devient alcalin ; aussi le procédé ne peut-il être appliqué au dosage de plusieurs décigrammes d'étain.

Nous sommes arrivés à avoir un bain constamment acide et à pouvoir doser des quantités illimitées d'étain par l'addition au bain d'une très forte quantité d'acide

Digitized by Google

chlorhydrique, en même temps qu'une très forte quantité d'oxalate d'ammoniaque.

Nature de l'électrolyte. — *Solution de chlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique additionnée d'oxalate d'ammoniaque* (1). Il s'agit bien là d'un sel complexe puisque d'une part cette solution ne précipite pas par H^2S, même en solution étendue, et que d'autre part l'étain se dépose, sous l'influence du courant, avant l'arsenic (*33*), c'est-à-dire dans un ordre qui n'est pas normal.

L'étain à l'état de chlorure sec est repris par 30 cm^3 d'acide chlorhydrique et de l'eau ; on dissout dans la solution ainsi formée 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque et on électrolyse après avoir étendu à 300 cm^3 et chauffé à 90° environ. La température du bain est maintenue de 40 à 60° pendant tout le cours de l'électrolyse. Le courant employé est de 1 ampère. Si, comme cela se présente généralement, l'étain se trouve à l'état de sulfure fraîchement précipité, on le dissout dans du sulfhydrate d'ammoniaque jaune.

Cette solution est ensuite évaporée au bain-marie à sec. Le résidu est attaqué par 10 grammes de chlorate de potassium en dissolution dans l'eau et un excès d'acide chlorhydrique. La solution d'étain ainsi obtenue contient du chlore et des composés oxygénés du chlore ; on l'en débarrasse par une nouvelle évaporation à sec

(1) Hollard. *Bul. Soc. Chim : t.* 17 *p. 886 ; année 1897.*

Digitized by Google

au bain-marie. Le résidu est repris par 30 cm³ d'acide chlorhydrique pur ordinaire et de l'eau. On filtre cette nouvelle solution et on y fait dissoudre 30 grammes d'oxalate d'ammonium pur ; enfin on l'électrolyse comme précédemment.

33. La présence de l'*arsenic* ne nuit pas à la pureté du dépôt d'étain. L'arsenic reste, en effet, dans les eaux mères; il n'y est pas en totalité, une partie ayant été perdue par volatilisation.

Plomb

34. Le plomb, dont la tension de polarisation est très voisine de celle de l'hydrogène, peut se déposer, dans une solution fortement acide, en partie à l'état métallique sur la cathode. Lorsqu'on électrolyse une solution de nitrate de plomb en solution faiblement nitrique, on obtient, avec un fort courant, un dépôt de plomb sur la cathode et un dépôt de peroxyde de plomb sur l'anode. Ce n'est qu'en employant un grand excès d'acide nitrique avec un courant faible que tout le plomb se dépose sur l'anode à l'état de peroxyde. C'est sous cette forme qu'on le dose; la toile de platine sert ici d'anode.

35. ***Etat de l'électrolyte.*** *Solution de nitrate ou de sulfate de plomb dans de l'acide nitrique* — Nous examinerons successivement le cas où le plomb se présente combiné à l'état de nitrate, le cas où il se présente à l'état de sulfate et le cas où il est à l'état de sulfure. C'est en effet, sous l'une de ces trois formes qu'on le ramène le plus facilement.

1° *Le plomb est à l'état de nitrate.* Le nitrate de

Digitized by Google

plomb, en solution, est additionné d'un excès de 80 cm³ d'acide nitrique à 36°. Ce grand excès d'acide est nécessaire pour éviter la formation de plomb sur la cathode. On étend à 300 cm³. Le courant est de 0,15 à 0,25 ampère. On ne peut guère déposer par ce procédé plus de 0 gr. 5 de plomb à l'état de peroxyde adhérent. D'autre part ce procédé est long (24 heures au moins) et, avec lui, on n'est jamais sûr d'avoir déposé la totalité du plomb.

Le procédé suivant est, au contraire, très sûr et plus rapide; il permet de déposer facilement 1 gr. 5 de plomb à l'état de peroxyde.

Le plomb, dissous à l'état de nitrate, doit contenir un excès de 12 cm³ d'acide nitrique à 36° et une quantité de nitrate de cuivre pur correspondant à 10 gr. de cuivre.

En présence de cette grande quantité de nitrate de cuivre, le bain, on le voit, n'a pas besoin d'être aussi acide que lorsqu'il n'y a pas de nitrate de cuivre. Cela tient à ce que la précipitation du plomb sur la cathode n'est plus à craindre à cause de la forte concentration du bain en cuivre, ce métal ayant une tension de polarisation notablement inférieure à celle du plomb.

Avec le nitrate de cuivre, comme l'a déjà fait remarquer Luckow, le dépôt de peroxyde de plomb est très compact et très adhérent.

Ce nitrate ne dépose qu'une partie de son cuivre sur la cathode tandis que la totalité du plomb se dépose sur

Digitized by Google

l'anode à l'état de peroxyde. Le courant doit avoir une intensité de 0,3 ampère.

Lorsque l'électrolyse du plomb est terminée, on lave — sans supprimer le courant — l'anode recouverte de son peroxyde dans de l'eau distillée aiguisée d'acide nitrique (cet acide évite la précipitation de sels basiques de cuivre), puis dans de l'eau distillée pure (on ne la lave pas à l'alcool afin d'éviter toute réduction du peroxyde de plomb); enfin on la sèche dans une étuve chauffée progressivement jusqu'à 200° et on la pèse. (1).

2° *Le plomb est à l'état de sulfate ou de sulfure.* Lorsqu'on ne peut faire passer le plomb à l'état de nitrate, on le fait passer à l'état de sulfate ou de sulfure.

Le sulfate de plomb, ne contenant pas d'excès d'acide sulfurique, ou le sulfure de plomb, sont traités à chaud par le mélange suivant qui les dissout complètement :

Ammoniaque à 22° B.....	40 cm³
Acide nitrique à 36° B.....	67 cm³
Nitrate de cuivre correspondant à 10 gr. de cuivre.	

On opère comme dans le cas précédent avec un courant de 0,3 ampère et on sèche à 200°.

36. Le peroxyde de plomb provenant de (1°) ou (2°) ne correspond pas, comme on l'a admis jusqu'ici, à la constitution PbO^2 ce qui impliquerait la valeur 0,866 comme facteur analytique. Le facteur analytique, c'est-à-dire le facteur par lequel il faut multiplier le poids de peroxyde de plomb pour avoir la quantité de

(1) Le dépôt ne cesse pas de diminuer de poids jusqu'à cette température.

Digitized by Google

plomb correspondant est 0,853. Cette différence entre les valeurs 0,866 et 0,853 tient, non pas à la présence de superoxydes, mais à la présence d'eau d'hydratation que la température de 200° n'a pas chassée. En effet l'analyse du peroxyde de plomb sortant du bain et non chauffé nous a donné la composition PbO^2 (1).

Ce facteur 0,853 reste constant quelle que soit la quantité de plomb déposée; il varie cependant de 0,853 à 0,857 entre 1 et 1 gr. 5 de plomb (voir Résultats expérimentaux p. *170 b.)* Il semble donc que pour des concentrations en plomb supérieures à 1 gr. le peroxyde déposé contienne moins d'eau d'hydratation.

Ce facteur 0,853 n'est pas afférent à la forme de nos électrodes, car en remplaçant la toile de platine par une feuille de platine dépolie nous avons retrouvé ce facteur, aussi bien en présence de nitrate de cuivre qu'en l'absence de ce sel. Il faut donc admettre que le peroxyde de plomb électrolytique est hydraté, même à la température de 200°.

Si au lieu d'employer les toiles de platine dépolies par un jet de sable, on emploie ces mêmes toiles, recouvertes par électrolyse d'une couche de platine, le dépôt de peroxyde de plomb accuse à l'analyse (1) la présence de superoxydes dont la proportion croît

(1) La méthode d'analyse a consisté à plonger la toile recouverte de peroxyde dans de l'acide nitrique étendu contenant une quantité connue d'acide oxalique, puis à doser par le permanganate l'acide oxalique non décomposé par le peroxyde. C'est la méthode de F. Lux.

Digitized by Google

avec la dilution du bain en plomb (1). En chauffant à 200°, ces superoxydes disparaissent au moins en partie mais il reste des hydrates qui donnent au facteur analytique des valeurs différentes suivant la concentration du bain en plomb. Ces valeurs, toutes inférieures à 0,866, se rapprochent d'autant plus de ce facteur que la concentration du plomb est plus forte.

Nous ajouterons que les toiles platinées peuvent se recouvrir d'une couche beaucoup plus épaisse de plomb que ne le peuvent les toiles non platinées. C'est ainsi que 10 gr. de plomb s'y déposent en couche parfaitement adhérente; ce fait est utile à connaître lorsqu'on veut séparer dans un plomb industriel le plomb d'avec un certain nombre de ces impuretés.

37. *Influence des éléments étrangers sur le dépôt de peroxyde de plomb.* L'antimoine, le bismuth, le manganèse, l'argent se déposent au moins en partie avec le peroxyde de plomb. L'arsenic et le phosphore entravent la formation de ce peroxyde.

En présence de ces corps, on doit donc préalablement précipiter le plomb par H^2S en solution acide, puis reprendre le précipité de sulfure par le sulfhydrate d'am-

---

(1) Pour 0g5 de plomb occupant un volume de 300 cm³ le facteur est 0,8594 au lieu de 0,866.

Pour 0g25 de plomb dans un volume de 300 cm³ le facteur est 0,8052 au lieu de 0,866.

Ces nombres peuvent varier suivant la nature du dépôt de platine.

Nous nous sommes assurés que la toile de platine platinée n'exerce aucune action sur l'acide oxalique employé dans l'analyse. A cet effet nous avons fait agir sur la solution nitrique d'acide oxalique une toile de platine platinée ayant servi à l'électrolyse d'un bain identique aux précédents mais ne contenant pas de plomb.

Digitized by Google

moniaque jaune pour le débarrasser des impuretés qui l'accompagnent. Le sulfure de plomb reste accompagné de sulfure de bismuth. On les dissout puis on les sépare par l'acide sulfurique qui laisse insoluble le sulfate de plomb. Celui-ci est alors électrolysé dans les conditions précitées. Une méthode plus exacte, mais plus longue, consiste (*46*) à séparer, en solution sulfurique et en présence d'alcool, d'abord le bismuth par électrolyse.

37 bis. Alliages plomb-étain : 1 gramme de l'alliage, réduit en copeaux très fins ou laminé en feuilles très minces, est attaqué, en présence de 10 gr. de cuivre, par 52 cm³ d'acide nitrique. L'attaque se fait en présence d'une quantité d'eau d'autant plus faible que l'alliage contient plus d'étain (l'attaque de l'étain pur se fait avec de l'acide nitrique sans eau). Après l'attaque on étend à 300 cm³, puis on chauffe quelque temps au bain-marie pour rassembler le précipité d'oxyde d'étain au fond du verre. On laisse refroidir, puis on électrolyse le plomb à l'état de peroxyde (voir *35*, **1°**), la spirale plongeant bien jusqu'au fond du verre. L'oxyde d'étain ne retient pas de plomb dans ces conditions (1).

(1) A la vérité il peut en retenir au maximum 1 milligr. Sur 4 essais (voir 171). l'oxyde d'étain avait retenu 0 milligr. 0, 0 milligr. 4, 1 milligr. 0, 0 milligr. 1 de plomb.

Digitized by Google

CHAPITRE III

Métaux susceptibles de se déposer en solution fortement acide sur une cathode en platine

Cuivre, Arsenic, Bismuth, Antimoine, Mercure, Palladium Platine, Or

Cuivre

38. Nature de l'électrolyte : *Solution de sulfate de cuivre en présence d'un excès d'acides sulfurique et nitrique.* Nous ne nous occuperons pas des solutions où le cuivre entre à l'état d'oxalate ou de cyanure, la plupart des métaux s'électrolysant aussi dans cet état et pouvant, par suite, se précipiter avec le cuivre. Quant à l'électrolyse du nitrate de cuivre ammoniacal en présence de nitrate d'ammoniaque, elle présente le gros inconvénient de donner un dépôt de cuivre qui, bien que très beau, se dissout trop facilement dans l'électrolyte, au moment où on retire la cathode.

Les solutions de cuivre avec un fort excès d'acide ont l'avantage de donner un dépôt de cuivre pur en dépit de la présence dans le bain d'un grand nombre de métaux étrangers.

Digitized by Google

Les solutions de cuivre avec un excès d'acide nitrique ou d'acide sulfurique ont été préconisées par beaucoup d'auteurs.

Nos recherches nous ont prouvé que les mélanges d'acides nitrique et sulfurique (dont les proportions sont indiquées plus loin) constituent l'électrolyte le plus convenable pour l'obtention du cuivre pur et pour l'achèvement du dépôt dans le minimum de temps.

Les solutions exclusivement nitriques ne donnent de beaux dépôts que pour des quantités de cuivre inférieures à 3 gr., quantité tout à fait insuffisante pour l'analyse des cuivres industriels. De plus, en solution nitrique, le cuivre est long à se déposer totalement. Cette lenteur dans le dépôt tient à la formation — sous l'influence du courant — de nitrate d'ammoniaque. La réduction de l'acide nitrique à l'état de nitrate d'ammoniaque oblige, en effet, à opérer en solution fortement nitrique pour que le bain reste constamment acide. Le cuivre qui se forme aussi dans un milieu très oxydant se dépose lentement. S'il y a du fer en présence, le nitrate de fer augmente encore le pouvoir oxydant du bain, à tel point que pour des quantités un peu notables de fer, le dépôt de cuivre ne se fait plus.

Les solutions exclusivement sulfuriques ont l'inconvénient de provoquer la formation de sulfate cuivreux (1) qui se décompose de la façon suivante :

---

(1) L'existence du sulfate cuivreux a été mise en évidence par Forster et Seidel d'une part, et par Joannis d'autre part.

Digitized by Google

$$SO^4Cu^2 \qquad = SO^4Cu + Cu$$
$$SO^4Cu^2 + H^2O = SO^4H^2 + Cu^2O$$

Cette précipitation de Cu^2O et de Cu donne au dépôt électrolytique de cuivre une couleur brune ou rouge. Le rôle de NO^3H est précisément d'éviter la formation du sulfate cuivreux.

1° *Si le cuivre se trouve à l'état de sulfure, de chlorure, d'azotate*, en un mot dans un sel à acide volatil, on commence par le faire passer à l'état de sulfate par évaporation à sec avec de l'acide sulfurique. Le résidu est repris par 20 cm^3 d'acide nitrique et de l'eau jusqu'à ce que le volume atteigne 300 cm^3 (1). Le courant est de 1 ampère.

En présence d'une grande quantité de fer, le sulfate ferrique agissant comme dissolvant, il faut réduire beaucoup cette quantité d'acide nitrique sous peine de ne pas pouvoir déposer de cuivre du tout. Pour les mattes, qui sont très riches en fer, nous n'ajoutons que 2 cm^3 d'acide nitrique, après avoir fait passer les métaux à l'état de sulfates. Si — malgré la grande quantité de fer qui se trouve en présence — on avait déjà ajouté les 20 cm^3 d'acide nitrique, il suffirait, pour détruire la plus grande partie de cet acide, d'ajouter au bain une solution saturée de SO^2 ; il faudra éviter cependant un trop grand excès de SO^2 qui occasionnerait la précipitation du cuivre à l'état de sulfure. Cette réduction dans la quantité de NO^3H, qu'exige la présence du fer, peut permettre à une partie du plomb de se déposer avec le

(1) Méthode des mines de Mansfield.

Digitized by Google

cuivre. Dans ce cas on peut éviter ce dépôt de plomb par l'un ou l'autre des procédés suivants :

a) Le sulfate de cuivre sec, avant d'être additionné d'acide nitrique, est repris par de l'eau aiguisée de SO^4H^2, la solution est filtrée, ce qui élimine le sulfate de plomb insoluble.

b) On redissout le dépôt électrolytique de cuivre dans le mélange d'acides nitrique et sulfurique indiqué plus bas (2°) et on réélectrolyse le cuivre.

2° Lorsque le cuivre se trouve à l'état métallique (cuivre industriel ou alliages : Maillechort, laiton, bronze, etc.), on attaque le métal par un mélange d'acides nitrique et sulfurique après avoir ajouté une quantité d'eau suffisante pour modérer l'attaque. Les proportions sont les suivantes :

Pour 10 gr. de cuivre ou d'alliage : 12 cm^3 d'acide sulfurique et 25 cm^3 d'acide nitrique ;

Pour 5 gr. et au-dessous : 10 cm^3 d'acide sulfurique et 20 cm^3 d'acide nitrique.

Les proportions ne changeront que lorsque le cuivre sera allié à des éléments à équivalents sensiblement différents.

L'attaque du cuivre se fait — nous l'avons vérifié — suivant la réaction suivante : (1)

$$4\,Cu + 4\,SO^4H^2 + 2\,NO^3H = 4\,SO^4\,Cu + N^2O + 5H^2O$$

c'est-à-dire que 5 gr. de cuivre nécessitent théoriquement 1 gr. 7. de NO^3H, soit 3 cm^3 15 d'acide à 36° B.

---

(1) Et non pas comme on l'indique :

$$3\,Cu + 3\,SO^4\,H^2 + 2N\,O^3\,H = 3\,SO^4\,Cu + 2NO + 4H^2\,O.$$

Digitized by Google

On achève l'attaque en chauffant doucement (60° environ). On étend à 300 cm³ dans un verre de Bohème.

On électrolyse avec un courant de 1 ampère; en quelques heures le dépôt de cuivre est complet. On s'assure que le liquide ne contient plus de cuivre en ajoutant de l'eau au bain et en regardant s'il se forme un dépôt de cuivre sur la partie nouvellement immergée de la tige de la cathode; si au bout de quelque temps il n'y a plus de dépôt l'électrolyse du cuivre est terminée.

On retire rapidement le bain et on le remplace par une première solution acide contenant, pour 100 cm³ environ, 1 cm³ d'acide nitrique et 1 cm³ d'acide sulfurique. Lorsque le courant a passé 5 minutes à peu près dans ce liquide, on lui substitue une seconde solution à environ 1 % en volume d'acide sulfurique où le courant passe encore 5 minutes. Enfin le dernier bain est remplacé par de l'eau distillée où le courant passe environ 10 minutes. Les transvasages qui précèdent doivent se faire rapidement pour éviter l'action des acides sur le cuivre.

L'acide nitrique du premier liquide laveur est là pour empêcher les premières eaux mères — dont la toile est encore imprégnée — de déposer sur la cathode le zinc qu'elles peuvent contenir.

La cathode, avant d'être pesée, est plongée dans de l'alcool absolu puis séchée à 90° pendant 10 minutes.

S'il y a, en présence, de l'étain (bronze, etc.) en quantité suffisante pour former un précipité insoluble, on chauffe, avant l'électrolyse, doucement pendant quelque temps afin d'avoir un liquide parfaitement clair et de

Digitized by Google

rassembler la partie insoluble au fond du vase (1). On plonge l'anode (la spirale) jusqu'au fond du verre, de façon à ce que le courant enlève à l'oxyde d'étain le cuivre entraîné (voir **15**). Après l'électrolyse du cuivre et l'enlèvement de la cathode, l'oxyde d'étain retient en général du cuivre ; pour l'en débarrasser, on agite cet oxyde d'étain dans le bain et on laisse à nouveau reposer à chaud ; après quoi on électrolyse ce reste de cuivre sur la cathode déjà recouverte de la presque totalité du cuivre.

En présence d'une grande quantité de fer, le dépôt de cuivre se trouve contrarié ; on opère alors conformément à ce qui a été dit plus haut (1°).

39. Influence des métaux étrangers.— Les métaux dont les tensions de polarisation sont supérieures à celles du cuivre ne se déposent jamais avec lui, avec les proportions d'acide ci-dessus indiquées. Les métaux dont les tensions sont inférieures à celle du cuivre peuvent se déposer avec lui, à part le platine et l'or qui sont insolubles.

L'argent se dépose avec les premières parties du cuivre; l'arsenic, l'antimoine, le bismuth vers la fin de l'électrolyse. La présence de ces trois derniers métaux se signale par des taches grisâtres (ou blanches pour Sb) qui, pour des quantités importantes de ces impuretés, recouvrent tout le cuivre et peuvent même rendre ce dernier spongieux et non adhérent.

---

(1) Hollard *C. R. de l'Ac. des Sciences*. 21 juin 1897.

Digitized by Google

Lorsque l'argent est en très petite quantité par rapport au cuivre, comme dans les cuivres argentifères, le mieux est de laisser l'argent se déposer avec le cuivre; on pèse : argent + cuivre, puis on soustrait du poids trouvé celui de l'argent dosé ultérieurement (1). La présence de As, Sb et Bi est plus gênante. Lorsque ces corps sont en quantités minimes, le dépôt de cuivre est pur. Des quantités plus importantes se reconnaissent, à la couleur blanche, grise ou noire que prend le cuivre.

40. Nous indiquerons trois procédés pour empêcher As, Sb et Bi de se déposer avec le cuivre; nous donnons la préférence au 3e procédé :

1° On peut redissoudre le dépôt de cuivre dans un mélange d'acides nitrique et sulfurique correspondant aux proportions indiquées ci-dessus (*38*, 2°) et électrolyser de nouveau : Le dépôt de cuivre est alors généralement pur. Le bismuth cependant s'éloigne difficilement par ce procédé.

2° Une méthode radicale et dont le principe est bien connu pour l'élimination de As, Sb, Bi, consiste à ajouter à la solution nitro-sulfurique de cuivre du sulfate ferrique, du nitrate de plomb et un excès d'ammoniaque ; on fait bouillir et on filtre le précipité d'hydrates de fer et de plomb qui retient la totalité de As, Sb, Bi. Ce précipité qui retient un peu de cuivre est redissous dans SO^4H^2 et reprécipité par l'ammoniaque puis filtré. Les

(1) Pour que cette opération soit exacte, il faut éviter au voisinage de l'élecrolyte la présence de vapeurs chlorhydriques qui donneraient un précipité de AgCl dans le bain.

Digitized by Google

liquides filtrés sont réunis, neutralisés par SO^4H^2, qu'on ajoute en très léger excès ; on ajoute encore 2 cm^3 d'acide nitrique et on étend à 300 cm^3. Enfin on électrolyse dans les conditions ordinaires avec une intensité de 1 ampère.

3° On peut empêcher *d'une manière encore plus simple* As, Sb et Bi de se déposer sur la cathode par l'addition au bain de sulfate de plomb et de sulfate ferrique (1). Grâce au sulfate de plomb il se forme sur l'anode un dépôt de peroxyde de plomb qui, à cause de son adhérence sur l'anode et de sa bonne conductibilité, permet au bismuth et à l'antimoine de se déposer avec lui à l'état de peroxydes. Le sulfate ferrique fait passer l'arsenic et le maintient à l'état d'acide arsenique, c'est-à-dire d'ions $\overline{\overline{\overline{\overline{AsO^4}}}}$ incapables d'agir sur la cathode. — Le sulfate de plomb doit être ajouté en poudre très fine sur le cuivre ou sur l'alliage avant l'attaque. Le sulfate ferrique est ajouté une fois que l'attaque est terminée et que la solution est étendue à 300 cm^3.

Des quantités un peu notables de bismuth ne peuvent être éliminées par ce procédé; on peut alors précipiter le bismuth, en solution sulfurique, par l'acide phosphorique (voir *48*), filtrer, puis ajouter au liquide filtré et débarrassé ainsi de bismuth et de plomb, quelques cm^3 d'acide nitrique. Le bain peut alors être électrolysé pour cuivre.

Séparation du cuivre et du bismuth (voir *48*).

---

(1) Hollard et Bertiaux *Bul. Soc. Chim.* t. 31 p. 900, année 1904.

Digitized by Google

Arsenic

41. Le dosage de l'arsenic par la voie électrolytique est impossible étant donné sa mauvaise conductibilité. Heureusement qu'on le dose très facilement en le distillant à l'état de chlorure arsénieux, puis en le titrant volumétriquement avec de l'iode. La présente méthode (1) repose sur la séparation par distillation de l'arsenic. Aussi

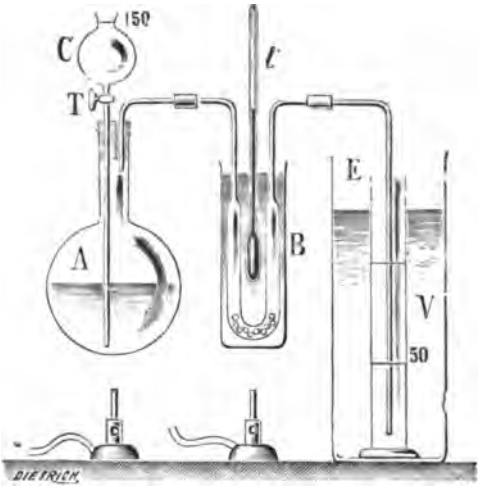


Fig. 10

nous n'avons pas la prétention de la présenter comme absolument nouvelle ; mais elle offre sur les méthodes similaires l'avantage de s'appliquer en présence d'une quantité quelconque d'antimoine, sans pour cela nécessiter plus d'une distillation ; de plus elle est très expéditive.

(1) Hollard et Bertiaux *Bul. Soc. Chim.* (t. 23 p. 306 ; 1900).

Digitized by Google

Le métal arsenifère est dissout dans une solution chlorhydrique de sulfate ferrique ; celui-ci passe alors à l'état de sulfate ferreux. Ce sel, en présence de HCl, réduit l'arsenic à l'état de chlorure arsénieux qui distille aussitôt sous l'influence de la chaleur.

Le sulfate ferrique est à préférer au chlorure ferrique pour les raisons suivantes : il dissout le cuivre beaucoup plus rapidement que le chlorure ferrique sans donner de précipité insoluble de chlorure cuivreux, enfin et surtout on l'obtient beaucoup plus pur et exempt de produits volatils : il suffit pour cela, d'évaporer le sulfate ferrique bien pulvérisé, plusieurs fois de suite avec de l'acide sulfurique pour chasser toutes traces de vapeurs nitreuses.

On introduit dans un ballon A (voir fig. 10) d'une contenance de 300 cm³ environ, 1 à 5 gr. du métal réduit en copeaux *très fins* avec du sulfate ferrique en excès (c'est-à-dire avec plus qu'assez de ce sel pour dissoudre le métal à l'état de sulfate). — Pour l'aluminium et le magnésium dont les équivalents sont très faibles, le poids du sulfate ferrique employé sera 25 fois celui du métal. Pour l'antimoine il sera 50 fois celui du métal on ne prendra que 1 gr. d'antimoine. On verse, par l'intermédiaire de la boule C et du robinet T, 150 cm³ d'acide chlorhydrique pur ordinaire (1). On fer-

(1) Quand on a une série de dosages d'arsenic à faire, il vaut mieux préparer d'avance une solution chlorhydrique de sulfate ferrique en mélangeant le sulfate et l'acide chlorhydrique dans les proportions ci-dessus indiquées.

Digitized by Google

me, aussitôt après, le robinet T et, après s'être assuré que la température du bain d'huile B est de 150 à 175°, on chauffe le ballon A d'abord doucement. Le métal se dissout et l'arsenic distille à l'état de chlorure arsénieux; ce chlorure est retenu dans l'éprouvette E dans laquelle on a introduit d'avance 50 cm³ d'eau. On arrête l'opération quand il a passé 35 cm³ de liquide dans l'éprouvette E, ce qui a lieu 1 heure environ après qu'on a commencé à chauffer le ballon A. Dans ces conditions, l'arsenic passe seul dans l'éprouvette E; l'antimoine, s'il y en a, reste dans le ballon A.

Le tube en U, qui contient quelques perles de verre retient toutes les projections qui pourraient provenir de A. La solution arsénieuse obtenue est titrée par l'iode.

Lorsqu'on a à distiller plus de 0 gr. 05 d'arsenic on introduit dans le ballon, avant la distillation, quelques grammes de sulfate ferreux (voir *résultats expérimentaux* p. 175).

Appliquée au dosage de l'arsenic dans l'antimoine métallique, cette méthode laisse passer à la distillation environ 0 gr 0015 d'antimoine (1) ; pour éviter cette cause d'erreur, il suffira de redistiller, en présence de 100 cm³ d'acide chlorhydrique et 15 gr. de sulfate ferreux, la partie distillée.

Pour doser l'arsenic dans le plomb, on fait passer d'abord celui-ci à l'état de sulfate : on chauffe dans le ballon A, 5 gr. de plomb réduit en copeaux très fins,

(1) Sur trois échantillons d'antimoine soumis à la distillation, il a passé pour 1 gr. de matière traitée : 1° 0 gr.0018 ; 2° 0 gr.0012 et 3° 0 gr.0015 d'antimoine.

Digitized by Google

avec 15 cm^3 d'acide sulfurique concentré. Après l'attaque, on chauffe fortement pour chasser SO^2 ; on laisse refroidir, on ajoute 15 gr. de sulfate ferreux en même temps que 1 gr. de sulfate ferrique (destiné à détruire les sulfures et à oxyder les dernières traces de SO^2). On monte l'appareil distillatoire, puis on y introduit, par la boule C, 150 cm^3 d'acide chlorhydrique. Enfin on distille et dose l'arsenic comme précédemment, en mettant cependant dans l'éprouvette 85 cm^3 au lieu de 50 cm^3 d'eau.

Il peut arriver, notamment avec l'étain et l'antimoine, que le produit de la distillation soit trouble (présence du soufre et du sulfure d'arsenic) ; on redistille alors la partie distillée, après y avoir ajouté 100 cm^3 d'acide chlorhydrique et 15 gr. de sulfate ferreux.

Nous rappelons les détails du dosage par l'iode :

On ajoute, à la solution refroidie et étendue d'eau, de l'ammoniaque pure jusqu'à réaction alcaline. On rend de nouveau légèrement acide au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on ajoute un petit excès de bicarbonate de soude. La solution est enfin refroidie, additionnée de 5 cm^3 d'eau d'amidon à 1 %, et titrée à l'iode jusqu'à coloration bleue persistante.

On aura soin de faire tous les dosages sur le même volume de liquide et de tenir compte du nombre de dixièmes de centimètres cubes nécessaires pour obtenir la coloration bleue permanente sur une solution exempte d'arsenic.

42. Lorsqu'on a affaire, non plus à des métaux ou alliages, mais à des minerais, mattes ou métaux impurs, en un mot à des corps que le sulfate ferrique n'attaque pas

Digitized by Google

complètement, on en chauffe 5 gr. dans le ballon avec SO^4H^2 (25 cm^3 environ), assez longtemps pour chasser tout l'acide sulfureux formé pendant l'attaque. On laisse refroidir ensuite et on distille en présence d'acide chlorhydrique (150 cm^3) de sulfate ferreux (15 gr.) et de sulfate ferrique (en quantité suffisante pour oxyder les sulfures qui n'ont pas pu être attaqués par SO^4H^2). L'éprouvette E doit contenir 85 cm^3 d'eau au lieu de 50 cm^3

Si le distillat contenait du soufre et du sulfure d'arsenic, on redistillerait dans un ballon en présence de 15 gr. de sulfate ferreux et de 100 cm^3 d'acide chlorhydrique.

Bismuth

43. Le bismuth ne se sépare pas aisément des métaux qui se déposent en solution fortement acide ; nous en avons déjà fait la remarque à propos du cuivre ; aussi doit-on commencer par séparer le bismuth par une précipitation gravimétrique. On peut le précipiter :

α. A l'état de phosphate, en solution acide ; ou encore

β. à l'état d'hydrate, par l'ammoniaque, et en présence d'un sel ferrique.

La solution sulfurique, contenant le bismuth à l'état de sulfate, est précipitée à l'ébullition par l'acide phosphorique ajouté en excès. La précipitation est complète s'il n'y a pas un grand excès d'acide sulfurique et si on attend douze heures. Le phosphate de bismuth est lavé avec de l'acide phosphorique étendu (1 vol. d'ac. à 60°B étendu à 20 vol.)

β. La solution contenant le bismuth est additionnée de sulfate ferrique puis mise à bouillir avec de l'ammo-

Digitized by Google

niaque. L'hydrate de fer entraîne tout le bismuth. On sépare ensuite le bismuth d'avec le fer par un courant d'hydrogène sulfuré en solution acide.

Le premier procédé (α) est de beaucoup préférable.

Les méthodes que nous préconisons pour le dosage électrolytique du bismuth indiquent des bains fortement acidifiés par l'acide sulfurique (10 cm³ de SO^4H^2 pour les 300 cm³ qu'occupent toujours le bain).

Les dépôts de bismuth sont grisâtres, tiennent bien sur la cathode lorsqu'ils ne dépassent pas 0 gr. 1 ; mais ils n'ont pas une adhérence et une compacité irréprochables.

Nature de l'électrolyte : 1° Solution de pyrophosphate de bismuth dans l'acide sulfurique ; 2° Solution de sulfate de bismuth dans l'acide sulfurique.

44. *1° Solution de pyrophosphate de bismuth dans l'acide sulfurique.* — Le précipité de phosphate de bismuth est dissous dans de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau et cette solution est évaporée en présence de 12 cm³ d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il se produise des fumées blanches sulfuriques abondantes qui représentent une perte de 2 cm³ environ de SO^4H^2. Le bismuth a passé à l'état de pyrophosphate. On étend à 300 cm³ et on électrolyse avec un courant de 0,1 ampère. Durée de l'électrolyse : 24 heures.

45. *2° Solution de sulfate de bismuth dans l'acide sulfurique.* Le principe de cette méthode a été indiqué par Smith et Knerr.

Le bismuth à l'état de nitrate ou de chlorure, est éva-

Digitized by Google

poré avec 12 cm³ d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'apparaissent des fumées blanches sulfuriques abondantes. On étend à 300 cm³ et on électrolyse avec un courant de 0,1 ampère. Avec cette méthode, on ne peut guère déposer plus de 0 gr. 1 de bismuth, et l'électrolyse dure environ 48 heures.

En présence de plomb une partie de ce métal se dépose avec le bismuth. Nous obvions à cet inconvénient en ajoutant de l'alcool qui insolubilise le sulfate de plomb et qui n'exerce aucune influence fâcheuse au cours de l'électrolyse (1). Une partie de cet alcool s'oxyde à l'état d'aldéhyde. On opère de la façon suivante :

46. Séparation du bismuth et du plomb. — Les métaux, à l'état de nitrates, sont évaporés avec 12 cm³ d'acide sulfurique, plus le nombre de cm³ nécessaires à la combinaison de cet acide avec la quantité de bismuth et de plomb, soit 0 cm³ 3 par gramme de plomb et 0 cm³ 5 par gramme de bismuth. On n'aura d'ailleurs à tenir compte de ce supplément d'acide que lorsque l'analyse portera sur plus de 1 gramme de l'alliage. On arrête l'évaporation lorsqu'apparaissent avec abondance les fumées blanches sulfuriques. On laisse refroidir; on étend avec de l'eau à 300 cm³ et on ajoute 35 cm³ d'alcool absolu. On électrolyse avec un courant de 0,1 ampère pendant 48 heures. Sans l'alcool, une partie du plomb se déposerait avec le bismuth. Nous avons pu, par ce procédé, séparer de très petites quan-

(1) Hollard et Bertiaux : *Bul. Soc. chim.* t. 31, p. 1133, année 1904.

Digitized by Google

tités de bismuth (0 gr. 05) d'avec des quantités considérables (5 gr.) de plomb (voir page 172).

47. *Alliage : bismuth—plomb—étain.* — L'alliage est attaqué par de l'acide nitrique, puis évaporé à sec au bain-marie ; le résidu est alcalinisé avec un peu d'ammoniaque puis chauffé doucement avec du sulfhydrate d'ammoniaque jaune étendu de deux fois son volume d'eau. On filtre la solution qui contient l'étain. La partie insoluble (sulfures de plomb et de bismuth), qui retient encore de l'étain est lavée avec du sulfhydrate jaune d'ammoniaque très étendu, puis avec un peu d'eau tant que cette eau est colorée en jaune par le sulfhydrate, en fin avec une solution de H^2S (1). On redissout cette partie insoluble dans de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau et bromé. On évapore en présence d'un petit excès de SO^4H^2 jusqu'à l'apparition de fumées blanches abondantes ; on neutralise avec du carbonate d'ammoniaque et on ajoute du cyanure de potassium. On fait alors passer dans le liquide un courant de H^2S ; le bismuth et le plomb précipitent seuls. On les sépare comme il a été dit plus haut (*46*). L'étain, et le cuivre s'il y en a, sont restés en solution. On les précipite du bain à l'état de sulfure en ajoutant de l'acide sulfurique, puis on les fait passer à l'état de sulfates. Le cuivre est électrolysé et l'étain qui reste dans les eaux-mères est dosé également par électrolyse (*32*).

---

(1) En chassant le sulfhydrate directement par une solution de H^2S, il se produit au contact de ces deux réactifs un précipité abondant de soufre.

Digitized by Google

48. Séparation du bismuth et du cuivre. — Le bismuth est séparé suivant (*43,α*) Les lavages sont complétés — pour faciliter l'enlèvement du cuivre — par un lavage au sulfhydrate d'ammoniaque et au cyanure de potassium (100 cm^3 de ce liquide laveur doivent contenir 5 gr. de CyK et 5 cm^3 de AmSH obtenu en saturant par H^2S de l'ammoniaque à 10 % de NH^3). On électrolyse suivant (*44,1°*) on s'assurera, par un essai colorimétrique à l'ammoniaque, que le bismuth déposé n'a pas entraîné de cuivre ; ce métal serait dosé colorimétriquement (voir essais : p. 173).

Antimoine

49. Nature de l'électrolyte : Mélange de sulfhydrate de sodium et de cyanure de potassium. — Le dosage électrolytique de l'antimoine en solution de sulfhydrate de sodium, qui a été indiqué par Classen comme particulièrement pratique en présence d'étain et d'arsenic puisque ces éléments ne se déposent pas avec l'antimoine sur la cathode, prête en réalité à quelques critiques formulées déjà par Ost et Klapproth (1) et par nous-même (2).

Nous résumerons ces critiques et indiquerons une modification que nous avons apportée au procédé de Classen, modification qui constitue un procédé excellent de dosage et de séparation.

---

(1) Zeit. f. angew. Chem., 1900, p. 827.

(2) Hollard, *Comptes-rendus*, 1896, t. 123, p. 1064 ; *Ann. de Chimie analytique* 1897 p. 242 ; Bull. Soc. chim., 1900, t. 23, p. 291.

Digitized by Google

Nous avons déjà démontré (1) que l'emploi de sulfhydrate de sodium concentré, tel que le préconise Classen, offre un grave inconvénient: il dissout, en même temps que l'antimoine, des quantités appréciables de cuivre (3 à 4 milligr. par 100 cm^3), métal qui accompagne très fréquemment l'antimoine; ce cuivre se dépose en même temps que l'antimoine sur la cathode.

Nous tournons la difficulté en faisant passer le cuivre à l'état d'ions *complexes* non susceptibles de se déposer sur la cathode ; il suffit, à cet effet, d'ajouter du cyanure de potassium à la solution de sulfhydrate de sodium.

D'autre part, Ost et Klapproth ont fait remarquer que les polysulfures qui se forment, au cours de l'électrolyse, autour de l'anode, par l'emploi du sulfhydrate concentré de Classen, passent par diffusion jusqu'à la cathode où ils peuvent dissoudre l'antimoine déposé. Ils ont proposé d'arrêter cette diffusion au moyen d'un diaphragme en porcelaine poreuse. L'addition de cyanure de potassium (2) dont nous avons parlé tout à l'heure, évite ces inconvénients et rend superflu l'usage du diaphragme.

Voici comment il convient d'opérer:

L'antimoine, à l'état de sulfure rendu légèrement alcalin par addition de soude, est dissous dans un mélange

---

(1) Hollard. *Loc. cit.*

(2) Nous avons proposé l'emploi du cyanure de potassium dès 1900 (Hollard : *Annales de chimie analytique p. 330)*, c'est-à-dire bien avant Arthur Fischer qui l'a indiqué en 1903.

Digitized by Google

de 200 cm³ de sulfhydrate de sodium (densité : 1.220 à 1.225) et 40 cm³ de cyanure de potassium à 20 %.

On électrolyse ce volume de 240 cm³ avec un courant de 0,1 ampère. On lave la cathode à grande eau pour enlever toutes traces de sulfures, puis à l'eau distillée, puis à l'alcool. On sèche et on pèse.

La présence de l'étain n'est pas nuisible à condition qu'il n'y en ait pas plus de 1 gramme.

La présence du cuivre ne nuit pas non plus s'il n'y en a pas plus de 0 gr. 05. Il est d'ailleurs toujours facile de se maintenir au-dessous de cette teneur; il suffit de traiter les composés de cuivre et d'antimoine par le sulfhydrate de sodium sans cyanure et d'ajouter le cyanure à la solution de sulfhydrate filtrée.

La présence de l'arsenic gêne et fausse les résultats, même lorsqu'il est à l'état d'acide arsénique.

50. *Préparation du sulfhydrate de sodium concentré.* — Cette préparation présentant quelques difficultés, nous entrerons dans quelques détails à son sujet :

On prépare une solution de soude de densité 1,3, bien exempte d'arsenic (1). On en introduit 500 cm³ dans un flacon de 1 l. 25 au moins de capacité dans lequel plonge un tube de gros diamètre. Par ce tube on envoie dans la soude un violent courant d'hydrogène sulfuré

(1) Il faut donc se garder de prendre de la soude à la chaux provenant du sulfate de soude, ce sel étant préparé avec de l'acide sulfurique généralement très riche en arsenic. La soude à l'alcool convient bien.

Digitized by Google

qu'on ne doit pas interrompre pendant tout le temps de la saturation: dans ces conditions la réaction est assez vive pour provoquer un dégagement de chaleur très sensible qui s'oppose à la cristallisation du sulfure de sodium neutre peu soluble et susceptible de boucher le tube en se précipitant. On arrête le courant d'hydrogène sulfuré lorsque le niveau du liquide, qui ne cesse de monter pendant la saturation, ne s'élève plus. On ajoute alors, au sulfhydrate ainsi formé, 500 cm^3 de soude (densité 1,3): il se produit immédiatement un abondant précipité cristallin de sulfure de sodium qui se redissout à la faveur d'un courant énergique d'hydrogène sulfuré, courant qu'on maintient jusqu'à ce que le volume du liquide ne monte plus.

On transvase la solution de sulfhydrate de sodium dans une capsule de porcelaine; on la fait bouillir, sur une toile métallique, jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule cristallisée à la surface du liquide; on retire alors la capsule du feu.

On filtre le liquide chaud à travers un double filtre à plis qui retient les impuretés insolubles; on refroidit et on ajoute au besoin de l'eau pour arriver à la densité 1,220 à 1,225.

Le liquide doit être conservé à l'abri de la lumière dans de petits flacons bien remplis et bien bouchés. On évite ainsi la formation de polysulfures.

On peut également préparer ce sulfhydrate de sodium par une seule saturation, au lieu de deux. Mais alors il ne faut pas opérer sur plus de 500 cm^3 de soude à la fois,

Digitized by Google

sous peine de produire des cristaux de sulfure de sodium qui boucheraient le tube. La saturation par l'hydrogène sulfuré en deux temps — qui, d'ailleurs, a été recommandée par Classen — est plus avantageuse, car elle permet d'obtenir dans un temps *relativement* court de grandes quantités de sulfhydrate.

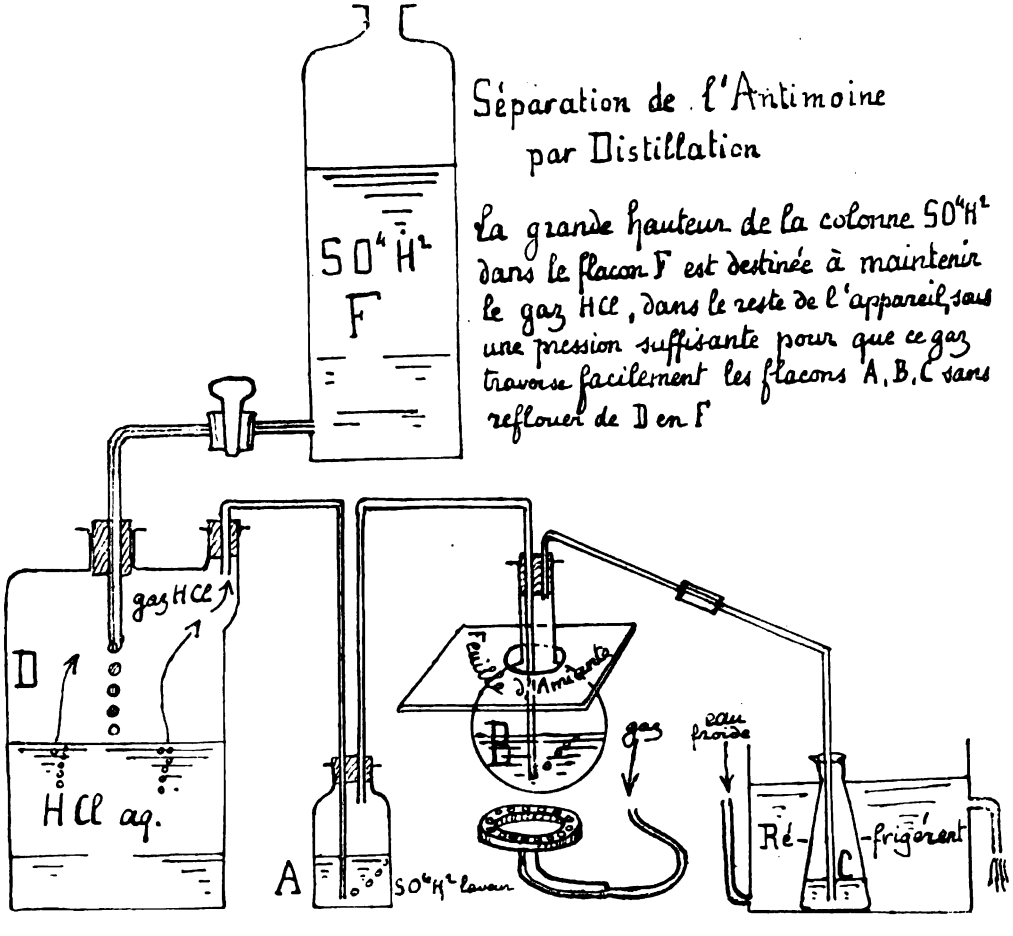
51. *Antimoine séparé d'avec les métaux par distillation, puis électrolyse.* — Nous venons d'indiquer une méthode de séparation de l'antimoine d'avec l'étain et le cuivre. La méthode suivante est plus générale ; elle repose sur la distillation de l'antimoine à l'état de chlorure. Cette méthode suppose seulement qu'on a déjà éliminé l'arsenic par distillation (*41*).

Le liquide qui est resté dans le ballon A (fig. 10), et qui ne contient plus d'arsenic, est versé dans un ballon de 650 cm³ dont le fond a été préalablement enveloppé avec une toile métallique ce qui lui permet de supporter une haute température (1). On introduit dans ce ballon 300 cm³ de chlorure de zinc (2) ayant pour densité 2,00, plus 25 gr. d'acide oxalique destiné à réduire le sel ferrique en sel ferreux beaucoup moins volatil

(1) Dans le même but, on peut également recouvrir le fond d'un enduit extérieur. Cet enduit s'obtient en plongeant le ballon dans une bouillie très claire de terre à four, délayée dans de l'eau tenant en suspension un peu de magnésie. Lorsqu'on a plongé le ballon dans ce liquide, on l'en retire, on le sèche et on recommence cette manipulation deux à trois fois.

(2) C'est Ulke (*Engineer and Mining Journal, 1898, p. 727*) qui a préconisé le premier le chlorure de zinc pour la séparation de l'antimoine dans le cuivre par distillation ; mais d'après la méthode qu'il indique, il ne faut pas moins de 3 distillations sucessives pour avoir la totalité de l'antimoine.

Digitized by Google



Séparation de l'Antimoine par Distillation

La grande hauteur de la colonne SO^4H^2 dans le flacon F est destinée à maintenir le gaz HCl, dans le reste de l'appareil, sous une pression suffisante pour que ce gaz traverse facilement les flacons A, B, C sans refluer de D en F

Digitized by Google

Digitized by Google

que le premier (1). Grâce à cette réduction le distillat ne contiendra pas de fer ; avec le sel ferrique, au contraire, il passerait du fer qui risquerait de boucher le tube de sortie. On chauffe le fond du ballon avec une couronne à gaz de Wiesnegg ce qui donne une chaleur uniforme et évite les soubresauts ; une feuille d'amiante, enfilée par le col et reposant sur la partie supérieure du ballon, égalise encore la température et protège le bouchon de caoutchouc contre les atteintes de la chaleur.

On fait passer, pendant tout le temps de l'opération, au sein du liquide et par un tube qui plonge jusqu'au fond du ballon, un courant d'acide chlorhydrique gazeux (2). Le chlorure d'antimoine est reçu dans une fiole contenant de l'eau refroidie extérieurement par de l'eau froide. Vers la fin de la distillation, on voit passer, par le tube de dégagement, des fumées blanches; on arrête la distillation quand ces fumées blanches ont fini de passer. Le tube de sortie du ballon, au lieu d'être coudé à angle droit comme pour le ballon A, est coudé à angle aigu, de façon à faciliter le départ des vapeurs lourdes constituées par le chlorure d'antimoine.

La partie distillée est chauffée au bain-marie une heure environ pour chasser SO^2 provenant de la réduc-

---

(1) Avec le plomb 250 cm³ de chlorure de zinc suffisent, de plus l'addition d'acide oxalique est inutile puisque la distillation de l'arsenic s'est faite en présence de sulfate ferreux seulement.

(2) L'acide chlorhydrique gazeux est obtenu par addition continue et régulière d'acide sulfurique à la solution chlorhydrique du commerce, ces deux liquides étant exempts d'arsenic.

Digitized by Google

tion du sulfate ferrique par l'acide oxalique. Au moment de retirer du bain-marie on ajoute encore une goutte ou deux d'eau oxygénée qui détruit les dernières traces de SO^2. Le liquide refroidi est ensuite neutralisé par de l'ammoniaque, puis additionné d'acide chlorhydrique en léger excès, enfin traversé par un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite l'antimoine. Le sulfure d'antimoine est filtré, lavé avec une solution d'acide sulfhydrique, puis dissous dans le mélange de sulfhydrate de sodium et de cyanure de potassium qui constitue l'électrolyte de l'antimoine (*49*).

La distillation de l'antimoine entraîne une partie de l'étain et du bismuth lorsque ces métaux sont là.

52. Antimoine séparé des autres métaux par entraînement avec l'hydrate ferrique. — L'antimoine est précipité avec le plomb et le fer — quand celui-ci est au maximum d'oxydation — par ébullition en présence d'un excès d'ammoniaque. C'est là un procédé de séparation de l'antimoine qui est quelquefois commode (voir *40*, 2°). L'antimoine sera facilement séparé, ensuite du fer par H^2S en solution acide, du plomb par le sulfhydrate de sodium, puis électrolysé (*49*).

Argent

53. — On a préconisé, pour doser l'argent, les solutions nitriques, mais les dépôts n'y sont pas très adhérents, surtout pour des quantités notables d'argent ; de plus, en solution nitrique, le cuivre qui accompagne en général l'argent se dépose presque toujours avec les dernières parties de ce métal. Nous en

Digitized by Google

avons donné la raison plus haut (7). En se servant d'une anode en cuivre et de l'appareil représenté par la fig. 7 (page 24) on peut séparer l'argent d'avec le cuivre dans une solution où ces métaux sont à l'état de sulfates acidulés par quelques gouttes de SO^4H^2. Le compartiment interne comprend, outre l'anode Z en cuivre, une solution de sulfate de cuivre acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique et de concentration sensiblement égale à celle du premier liquide. Avec une concentration notablement plus faible, il se formerait une pile de concentration :

$$Cu \mid SO^4\ Cu \text{ étendu} \parallel SO^4Cu \text{ concentré} \mid Cu$$

qui précipiterait du cuivre sur la cathode HH.

Avec des concentrations sensiblement égales de sulfate de cuivre, l'argent se dépose, au contraire, exempt de cuivre sur la cathode. — On doit chauffer le bain inférieur à 70° environ pour donner aux liquides une conductibilité suffisante.

Malheureusement, avec ce procédé, l'argent n'adhère pas fortement sur la cathode. Aussi préférons-nous précipiter toujours l'argent à l'état de chlorure et le faire passer à l'état de cyanure complexe de potassium, électrolyte indiqué, il y a longtemps déjà, par Luckow.

Nature de l'électrolyte : Cyanure d'argent et de potassium. — L'argent se présente généralement sous forme de chlorure ; on dissout ce chlorure dans 60 cm^3 de cyanure de potassium à 20 % ; on étend à 300 cm^3 et on électrolyse à froid avec un courant de 0,1 ampère. On

Digitized by Google

peut déposer ainsi de grandes quantités d'argent. Le dépôt est très blanc pour de petites quantités et gris pour des quantités plus grandes d'argent. Il serait facile d'avoir de l'argent blanc, même avec des dépôts épais, en partant, non pas du chlorure d'argent, mais du sulfate : On évaporerait, à cet effet, AgCl en présence de SO^4H^2. Cela serait d'ailleurs ici parfaitement inutile, car nous ne pesons pas l'argent qui peut contenir des impuretés en particulier du plomb et du cuivre. Le dépôt d'argent est dissout dans 200 cm^3 d'acide nitrique étendu au cinquième (en volume) et dosé volumétriquement au sulfocyanure d'ammonium (méthode de Charpentier) (1). Pour donner à cette méthode volumétrique le maximum de sensibilité, nous avons reconnu qu'il fallait, après avoir ajouté un excès de sulfocyanure, revenir de la teinte rose à la teinte blanche en ajoutant de l'argent titré, ce passage étant d'une netteté incomparable.

Or et Platine

54. Il n'y a aucun intérêt à doser ces métaux par électrolyse parce que la méthode gravimétrique est plus simple et plus exacte : On coupelle en présence d'argent,

---

(1) Cette méthode est attribuée généralement à Volhard, ce qui est une erreur : Charpentier l'a indiquée en 1870. *(Bul. de la Société des Ingénieurs civils)*, c'est-à-dire quatre ans avant Volhard.

Digitized by Google

on dissout dans les acides et on décante avec la plus grande facilité le liquide d'avec la poussière lourde constituée par les métaux précieux. On sèche et on pèse à la balance d'essayeur qui doit peser au moins à 1/20 de milligramme.

Nous donnerons les indications nécessaires au dosage de l'or à propos du cuivre industriel (p. 142), des mattes de cuivre (p. 150), des scories argentifères (p. 155), et des boues électrolytiques (p. 156).

Nous donnerons un procédé d'analyse des alliages Pt-Ag-Au (p. 160).

Digitized by Google

TROISIÈME PARTIE

MÉTAUX ET PRODUITS MÉTALLURGIQUES

CHAPITRE PREMIER

Aluminium

Aluminium industriel

55. Impuretés. — Si, Cu, Zn, Fe, Mn, C, Na, Pb.

Dosage du Silicium — (1). On traite 5 gr. de métal, dans une capsule de porcelaine contenant assez d'eau pour modérer l'attaque, par 20 cm^3 de NO^3H à 36° B., 60 cm^3 de HCl à 22° B, et un mélange de 50 cm^3 d'eau et 25 cm^3 de SO^4H^2 à 66° B. Ces réactifs doivent être ajoutés successivement et dans l'ordre que nous venons d'indiquer. Ils constituent un mélange oxydant qui prévient les pertes, à l'état d'hydrogène silicié, du silicium combiné.

---

(1) D'après James Otis Handy. — *Journal of. Amer. chem. Soc.* 1896 p. 766.

Digitized by Google

Après l'attaque, on chauffe doucement au bain de sable jusqu'à ce qu'apparaissent les fumées blanches sulfuriques et on continue de chauffer jusqu'à ce que ces fumées commencent à diminuer. On laisse refroidir, on reprend par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. On chauffe jusqu'à dissolution complète du sulfate d'aluminium ; on filtre, on chasse et on lave avec de l'eau aiguisée de SO^4H^2, le résidu resté dans la capsule (1). Le filtre — qui contient le silicium, la silice et un peu d'alumine — est séché, après avoir été lavé à l'eau pour enlever toute trace de SO^4H^2 qui l'aurait carbonisé pendant la dessication. Cette eau de lavage est mise à part (liqueur B). Le filtre est enfin calciné et le résidu fondu avec 1 gr. 5 de carbonate de soude pur. On dissout la masse fondue dans l'eau de lavage B et on ajoute un excès de SO^4H^2 étendu. La dissolution a lieu rapidement ; on évapore jusqu'à ce qu'apparaissent d'abondantes fumées blanches de vapeurs sulfuriques, et on continue à chauffer jusqu'à ce que le dégagement de ces vapeurs commence à diminuer ; on laisse refroidir, on ajoute de l'eau et on fait bouillir. On filtre et on lave avec de l'eau.

On calcine et pèse la silice. On traite ensuite avec de l'acide fluorhydrique et quelques gouttes de SO^4H^2; on évapore, on calcine au rouge et on pèse. La perte de poids donne la quantité de silice qu'on multiplie par 0,4667 pour avoir le poids correspondant de silicium.

(1) Si l'aluminium contient du plomb, ce lavage sera suivi d'un lavage à HCl (d = 1,12) chaud qui dissout le SO^4Pb. On lave ensuite à l'eau bouillante. Le plomb est précipité par H^2S puis électrolysé, après avoir été dissous (**35**, 2°).

Digitized by Google

Dosage du cuivre. — Toutes les eaux provenant de la filtration de la silice sont additionnées de quelques cm^3 d'acide nitrique, étendues à 300 cm^3 et électrolysées pour cuivre (I = 1 ampère).

Dosage du zinc et du fer. — Les eaux électrolysées pour cuivre sont évaporées jusqu'à ce que la majeure partie de SO^4H^2 soit éliminée. On reprend par de l'eau. On étend à 100 cm^3 dont on prend 10 cm^3, ce qui correspond à 1/2 gr. d'aluminium. Ces 10 cm^3 sont électrolysés pour zinc (voir *19*, 1°); 20 autres cm^3 de la même solution — ce qui correspond à 1 gr. d'aluminium — sont électrolysés pour fer ; à cet effet, on ajoute 5 gr. d'acide citrique, puis 50 cm^3 d'une solution saturée de SO^2, 25 cm^3 d'ammoniaque à 22° B; on revient à la neutralité par addition de SO^4 H^2. Enfin on alcalinise avec 25 cm^3 d'ammoniaque à 22° B. On dépose le fer avec un courant de 1 ampère à la température de 40° environ et on le pèse (*23*).

Dosage du manganèse. — Les eaux qui ont été privées de fer sont électrolysées pour manganèse (*17*).

Dosage du carbone. — On dissout l'aluminium — comme on le fait pour un fer — dans du chlorure de cuivre et de potassium; le résidu qui contient tout le carbone est brûlé dans un courant d'oxygène ou dans un mélange oxydant (acide chromique et acide sulfurique), et CO^2 dégagé est pesé ou mesuré en volume. On opère en tous points comme pour un fer.

Dosage du sodium (d'après Moissan) (1). — Dans une

(1) Moissan *C. R. de l'Ac. des Sc.* du 9 Déc. 1895.

Digitized by Google

fiole conique, on attaque 5 grammes du métal en copeaux par de l'acide nitrique (d=1,15), puis on évapore à sec au bain de sable dans une capsule de platine. On détache ensuite la masse avec soin, on la pulvérise finement dans un mortier d'agate et, après l'avoir introduite de nouveau dans la capsule de platine, on calcine au rouge naissant, de façon à décomposer le nitrate d'aluminium jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs nitreuses; on reprend par de l'eau bouillante et l'on décante la solution qui contient le sodium à l'état de *nitrate*, on reprend l'alumine plusieurs fois encore par de l'eau bouillante. Toutes les eaux de lavage sont évaporées à sec, après quoi on reprend par de l'eau bouillante; on élimine ainsi une nouvelle quantité d'alumine qui se trouvait à l'état d'azotate d'aluminium. Cette opération est répétée trois fois. Finalement on traite par l'eau bouillante, on évapore dans une capsule de porcelaine, on filtre, on additionne d'un léger excès d'acide chlorhydrique et l'on évapore à sec. On ajoute une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique et, après évaporation, on chauffe à 300° pour chasser tout excès d'acide. On reprend par de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau, on précipite par 5 cm³ d'argent titré (nitrate d'argent à 1/100 d'Ag) : on rassemble bien le chlorure d'argent en chauffant vers 90° ; on laisse refroidir et, sans filtrer, on dose l'excès d'Ag par le sulfocyanure (voir p. 100). Ce dosage d'argent permet de calculer le chlore et par suite le sodium.

Digitized by Google

COMPOSITION

VARIÉTÉS DES ALUMINIUMS	Cu	Ni+Co	Fe	Zn	Pb	Mn	Si
N° 1	0 036	0,018	0.109	0,562	0.000	*traces*	0.221
N° 2	0.150		0 661	0.000		0.040	
N° 3	0,578	0.757	0,913	0,000	0,000		
N° 4	0,000	*traces*	0.179	0.000			
N° 5	0,036	0,130 (1)	0,400		0,000	*traces*	0,109
N° 6	0,848	0,040	0.544	0,000	0,128	0.000	0,377

(1) Ce chiffre représente Ni + Co + Zn.

Alliages d'aluminium

56. Aluminium-Sodium (voir dosage du sodium dans l'*aluminium industriel* : p. 105).

57. Aluminium-Fer (voir ***24***).

58. Aluminium-Nickel (voir ***29***).

59. Aluminium-Zinc (voir p. 53).

60. Aluminium-Cuivre (voir dosage du cuivre dans l'*aluminium industriel* : p. 104).

Digitized by Google

CHAPITRE II

Zinc

Zinc Industriel

61. Impuretés. — Plomb, cadmium, fer, rarement cuivre, arsenic, étain.

On se contente généralement de doser le *plomb*, le *fer*, quelquefois le *cadmium*.

Nous distinguerons: (A) les zincs ne contenant pas d'arsenic, pour lesquels l'analyse est très simple, et (B) les zincs contenant de l'arsenic pour lesquels, il faut, avant d'électrolyser le plomb, éliminer l'arsenic qui nuirait à cette électrolyse.

A) Lorsque le zinc ne contient pas d'arsenic, on le dissout dans NO^3H et on dép se le *plomb* par électrolyse à l'état de peroxyde:

A cet effet, on attaque 10 grammes de zinc auquel on ajoute 10 grammes de cuivre pur, par 87 cm^3 d'acide nitrique (ce qui correspond à un excès de 12 cm^3 d'acide nitrique). On a mis au préalable assez d'eau pour que l'attaque soit modérée. Le courant est de 0,3 ampère.

Lorsque le zinc ne contient ni étain ni aucune substance réductrice autre que le fer, on peut doser le fer par dissolution du zinc dans SO^4H^2 et titrage volumétrique au permanganate.

Digitized by Google

B) Nous supposerons un zinc contenant Pb, Cd, Fe ainsi que Cu, As, Sn.

On attaque 5 grammes de zinc en copeaux par de l'acide chlorhydrique étendu, puis on fait bouillir pour volatiliser l'arsenic. Il reste, en général, un résidu insoluble (plomb, étain, etc...) qu'on fait passer dans la solution par addition à celle-ci de quelques gouttes d'eau oxygénée. On neutralise la plus grande partie de HCl par de l'ammoniaque, puis on précipite par un courant de H^2S le plomb, le cadmium, le cuivre, l'étain. Ces métaux, qui ont passé à l'état de sulfures, sont filtrés, lavés avec une solution de H^2S, puis attaqués par de l'acide nitrique bromé et chaud ; on évapore à sec au bain-marie, on reprend par de l'eau aiguisée de quelques gouttes de NO^3H, on filtre et on lave l'oxyde d'étain resté insoluble. Cet oxyde d'étain est dissous dans HCl ; on évapore pour chasser toute trace de NO^3H puis on électrolyse suivant (*32*).

La solution de plomb, de cadmium et de cuivre est évaporée en présence de SO^4H^2 jusqu'à ce qu'apparaissent les fumées blanches sulfuriques. On filtre, on lave le sulfate de plomb insoluble et on le dose suivant (*35*, 2°). La solution sulfurique de cuivre est additionnée de quelques gouttes de NO^3H et électrolysée pour cuivre. Les eaux-mères sont privées de NO^3H par évaporation en présence de SO^4H^2 puis dosées pour cadmium (*21*).

Le fer est resté avec le zinc dans les eaux traitées par H^2S. Ces eaux sont débarrassées de H^2S par la cha-

Digitized by Google

leur seule d'abord, puis par addition de NO^3H qui oxyde les dernières traces de soufre en même temps que le fer. On fait bouillir, on précipite le fer par de l'ammoniaque et on dose ce fer iodométriquement (*26*).

Dosage de l'arsenic (voir **41**).

COMPOSITION

VARIÉTÉS DE ZINC	Cu	Fe	Pb	Cd	
Sardaigne	0.010	0,016	0.125	0.000	
Campine (Hollande)	0,010	0.024	0.856	0,000	
VIEILLE MONTAGNE — Fonte d'art	0,000	0,049	0,540	*traces*	
VIEILLE MONTAGNE — V.M. laiton	0.000	0,016	1,070	0,010	
VIEILLE MONTAGNE — V.M.B. extra pur	0,002	0 049	0,192	*traces*	
Zinc électro	*traces*	0.008	0.156		
Zinc électro	*traces*	0 016	0,104	*traces*	
Zinc électro	0,000	0,038	0 149	*traces*	
Hohenlohe (Silésie)	0,000	0.033	1.154	*traces*	
Refinado (Royale Cie Asturienne)	0.000	0.015	0.180	0,000	
Côte d'or	0.000	0,063	1,450	*traces*	Ce zinc contenait 0,500 0/0 d'étain.

Alliages de zinc

62. Zinc-Cuivre (voir : laitons p. **144**).

63. Zinc-Aluminium (voir p. 53).

64. Zinc-Nickel (voir *31*).

65. Alliages complexes du zinc avec le cuivre ou l'étain (monnaies, coussinets, médailles, etc.) — On trouvera toutes les indications nécessaires dans l'analyse complète du cuivre industriel (*81*).

Digitized by Google

CHAPITRE III

Nickel

Analyse du Nickel industriel

66. Impuretés. — Cuivre, cobalt, fer, manganèse, alumine, chaux, magnésie, soufre, silice, carbone, arsenic et antimoine.

Dosage du Nickel. Nous donnerons deux méthodes : la première consistera à dissoudre le nickel industriel dans NO^3H, à réduire le nitrate de nickel à l'état de nitrite et électrolyser le nickel ; la deuxième méthode consistera à dissoudre le nickel industriel dans NO^3H, évaporer la solution avec SO^4H^2 pour faire du sulfate de nickel et électrolyser le nickel. — Cette seconde méthode a l'inconvénient d'exiger une évaporation qui doit être *extrêmement* lente pour éviter les projections, mais elle a l'avantage de fournir des eaux privées de nickel où on peut doser les impuretés. — La première méthode est beaucoup plus expéditive et moins dangereuse puisqu'il n'y a pas d'évaporation, mais elle donne des eaux-mères inutilisables pour le dosage des impuretés. Nous donnons la préférence à cette première méthode quitte à nous servir de la seconde pour préparer un bain qui nous servira à doser les impuretés.

Digitized by Google

1re méthode. 5 gr. de métal en copeaux sont introduits dans un verre de Bohême de 65 mm. de diamètre et 180 mm. de hauteur. La grande hauteur du verre est destinée à arrêter toute projection lors de l'électrolyse. On verse sur le métal un mélange de 10 cm^3 d'acide sulfurique et 40 cm^3 d'acide nitrique, après avoir tout d'abord immergé les copeaux de nickel dans une quantité d'eau suffisante pour modérer l'attaque. Le vase est aussitôt recouvert d'un entonnoir dont les bords reposent à l'intérieur de ceux du verre et forment ainsi une petite gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau forment un joint hydraulique parfait. On chauffe doucement tout le temps de l'attaque. On laisse refroidir, on neutralise avec de l'ammoniaque en très léger excès, on revient légèrement acide avec de l'acide sulfurique. On fait alors bouillir avec 50 cm^3 d'une solution saturée de SO^2 et on chasse SO^2 par la chaleur jusqu'à disparition de toute odeur.

Le nickel a ainsi passé à l'état de nitrite (*31, 3e méthode).* On ajoute 5 gr. de sulfate de magnésie, de l'ammoniaque jusqu'à alcalinité, 7 cm^3 d'une solution saturée de SO^2, enfin 25 cm^3 d'ammoniaque à 22°B. Le liquide est étendu à 300 cm^3 puis électrolysé à la température de 85° environ avec un courant de 1 ampère. On doit s'assurer que le bain reste toujours fortement ammoniacal sous peine de provoquer un dépôt d'oxyde de nickel sur l'anode.

Les précipités de silice, d'hydrates de fer et d'alumine qui se trouvent dans le liquide ne gênent pas le dépôt de nickel ; bien au contraire le courant débarrasse ces

Digitized by Google

précipités du nickel entraîné bien plus complètement que des filtrations et des lavages répétés. Une fois le nickel déposé, on filtre ces précipités, on les redissout dans le moins possible de SO^4H^2, on neutralise par de l'ammoniaque qu'on ajoute en excès et on jette le tout dans le premier liquide. On électrolyse comme précédemment en se servant de la cathode déjà recouverte de la presque totalité du nickel. Un essai au sulfhydrate d'ammoniaque indique la fin de l'électrolyse. Tout en laissant les électrodes suspendues à leur support on retire le verre contenant le bain et on le remplace par un verre rempli d'eau distillée : le courant continuant à passer (5 minutes environ) débarrasse la toile de tous les sels qu'elle peut retenir. On plonge alors la cathode quelques minutes dans un deuxième verre d'eau distillée, puis dans de l'alcool absolu ; on sèche et on pèse. On a ainsi la totalité du nickel et du cobalt contenus dans le métal, ainsi que le cuivre. On retranche donc le poids de cobalt et de cuivre après avoir dosé ceux-ci comme il est dit plus loin.

Au bout de quelques heures le nickel est déposé.

2me méthode. 5 gr. de métal sont attaqués avec les mêmes précautions que celles indiquées dans la méthode précédente, par un mélange de 25 cm^3 d'eau et 25 cm^3 d'acide nitrique. On chauffe doucement tout le temps de l'attaque et à la fin on élève la température jusqu'à ébullition. On ajoute 10 cm^3 de SO^4H^2 et on évapore à tout petit feu jusqu'à ce que des fumées blanches sulfuriques se dégagent abondamment. Il reste encore un grand excès de SO^4H^2. On laisse refroidir, on reprend par de l'eau puis on ajoute de l'am-

Digitized by Google

moniaque en excès de 2 à 3 cm³. On fait bouillir un instant pour précipiter le fer complètement, après avoir remis sur le verre l'entonnoir qui arrête les projections, On ajoute ensuite 25 cm³ d'ammoniaque à 22°. puis quelques cm³ d'eau oxygénée *pure* qui évite le dépôt de carbone avec le nickel ; on étend à 300 cm³. puis on électrolyse à chaud (90° environ) avec une intensité de 1 ampère.

Au bout de quelques heures le nickel est déposé.

Les précipités de silice, d'hydrates de fer et d'alumine sont privés comme précédemment (voir 1re *méthode)* du nickel qu'ils ont entraîné.

Le lavage de la toile recouverte de nickel se fait également comme pour la première méthode.

On a ainsi la totalité du nickel et du cobalt contenus dans le métal, ainsi que le cuivre. On retranche donc le poids du cobalt et du cuivre après avoir dosé ceux-ci comme il est dit plus loin. Quant à l'arsenic et à l'antimoine ils sont restés avec l'hydrate de fer, à l'état d'arséniate et d'antimoniate de fer insolubles.

Dosage du cuivre. — Le dépôt électrolytique qu'on vient d'obtenir est dissous dans un mélange de 50 cm³ d'acide nitrique à 36° et 50 cm³ d'eau. On électrolyse avec un courant de 1 ampère après avoir étendu à 300 cm³. On pèse le cuivre déposé après l'avoir lavé et séché comme il est dit plus haut.

Dosage du cobalt. — La solution nitrique débarrassée de Cu est évaporée à consistance sirupeuse au bain de sable. On reprend par de l'eau, on alcalinise par de la potasse, puis on dissout dans de l'acide acétique, enfin on ajoute 150 à 200 cm³ d'une solution à 50 % de nitrite

Digitized by Google

de potasse. Au bout d'une nuit, le précipité est complet ; on le filtre, on le lave avec une solution d'acétate de potasse additionné de nitrite de potasse, puis on le dissout dans un mélange de 1 volume de SO^4H^2 et 1 volume d'eau, additionné de 3 à 4 volumes d'acide chlorhydrique. On évapore jusqu'à ce qu'apparaissent d'abondantes vapeurs sulfuriques. Le sulfate de cobalt est alors électrolysé dans les mêmes conditions que le nickel.

Dosage du fer. — Dans les eaux mères privées de nickel, de cobalt et de cuivre se trouve encore le précipité de silice, d'alumine et de fer qui contient l'arsenic et l'antimoine. On filtre ce précipité, on le lave, on le traite par SO^4H^2 étendu. On précipite par H^2S l'antimoine et l'arsenic, on les filtre, on les lave, puis on chasse par la chaleur H^2S du liquide filtré. Les dernières traces de H^2S — très difficiles à éliminer — sont oxydées par addition de quelques gouttes d'eau oxygénée. Le liquide est ensuite électrolysé pour fer (*17*).

Dosage du manganèse. — 5 grammes de nickel, converti à l'état de sulfate, sont traités par un courant de H^2S pour précipiter, à l'état de sulfures, le cuivre, l'arsenic et l'antimoine. On filtre ce précipité, on chasse H^2S par la chaleur. Les dernières traces de H^2S sont oxydées par H^2O^2 qui oxyde en même temps le fer. On électrolyse le nickel avec le fer suivant (*17*) puis le manganèse suivant (*17*).

Dosage de l'alumine. — Les eaux mères provenant de l'électrolyse du fer sont évaporées à sec avec SO^4H^2

Digitized by Google

en excès. Pour détruire le reste des matières organiques on reprend le résidu par un mélange, à volumes égaux, d'acide sulfurique et nitrique, puis on évapore de nouveau à sec.

Le résidu est dissous dans de l'eau aiguisée de HCl et la solution filtrée est additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, puis mise à bouillir. L'alumine précipite, on la lave, on la filtre et on la pèse à l'état de Al^2O^3.

Dosage de la chaux. — Les eaux mères qui ont été privées successivement de nickel et de cobalt, puis de fer et d'alumine, contiennent la totalité de la chaux. Ces eaux sont concentrées — pas assez cependant pour donner lieu à des cristallisations de sels — puis précipitées par l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de chaux bien lavé à l'eau bouillante est introduit avec son filtre dans une fiole conique où on ajoute SO^4H^2 au 1/5 (en volume). On titre l'acide oxalique par le permanganate de potasse à chaud (35 à 40°), après avoir ajouté dans la fiole conique un peu de sulfate manganeux qui, comme on sait, accélère la réaction du permanganate.

$$\textit{quantité de } CaO = \frac{\textit{quantité de fer correspondant au permanganate.}}{2}$$

Dosage de la magnésie. — Les eaux mères privées de chaux sont additionnées d'arséniate de soude qui précipite la magnésie à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. Cette précipitation devra se faire sur un liquide aussi concentré que possible, la solubilité de l'arséniate ammoniaco-magnésien n'étant pas négligeable. On filtre, on lave, on dissout le précipité dans 150 cm^3

Digitized by Google

d'acide chlorhydrique à 22° et cette solution est distillée pour arsenic en présence de 15 grammes de sulfate ferreux (voir *41*).

De l'arsenic dosé volumétriquement on déduit la magnésie : $MgO = As \times 0,538$.

Dosage du soufre et de la silice. — 5 à 10 grammes de métal sont attaqués par de l'acide nitrique étendu de son volume d'eau. On évapore au bain-marie après avoir ajouté 25 cm³ d'acide chlorhydrique environ, et on chasse NO^3H par des évaporations répétées avec HCl. Le résidu est additionné de 2 à 3 cm³ d'acide chlorhydrique, puis d'eau. On filtre pour enlever la silice et on lave à l'eau chaude.

Le liquide filtré ne contient qu'une partie du soufre, l'autre partie étant retenue par la silice. Le filtre qui a retenu la silice est séché puis brûlé avec son contenu après qu'on les a imprégnés d'une solution de nitrate de potasse à 1/10 qui empêche la production de composés volatils du soufre. On fond le tout avec 2 gr. de carbonate de soude. Après fusion complète on laisse refroidir, on traite la masse fondue par de l'eau et HCl en excès, et on évapore à sec au bain-marie ; on reprend par 2 à 3 cm³ de HCl puis par de l'eau, on filtre la silice et on la lave à l'eau. Les eaux filtrées réunies contiennent tout le soufre. On les précipite par le chlorure de baryum à l'ébullition; on laisse reposer une nuit, dans un endroit chaud. On filtre et on pèse le sulfate de baryte.

Quant à la silice, on la sèche, on la calcine et on

Digitized by Google

la pèse. On la traite ensuite par de l'acide fluorhydrique et quelques gouttes de SO^4H^2. On évapore, on calcine et on pèse. De la perte de poids on déduit la quantité de silice.

Dosage du carbone. — On dissout 5 grammes de nickel, qu'on a limé puis pulvérisé, dans 225 cm^3 d'une solution de chlorure double de cuivre et de potassium contenant 60 grammes de ce sel et 25 cm^3 d'acide chlorhydrique. La dissolution se fait à chaud, presque à l'ébullition et dans une atmosphère de CO^2.

Le carbone est filtré sur de l'amiante préalablement calcinée, puis brûlé à l'état de CO^2 soit sur la grille à analyse soit par voie humide (acide chromique et acide sulfurique) ; CO^2 est enfin pesé ou mesuré en volume. On a ainsi le carbone total.

Le *graphite* s'obtient en dissolvant 5 gr. de nickel en limailles dans un mélange de 25 cm^3 d'acide nitrique et 25 cm^3 d'eau, puis filtrant sur de l'amiante préalablement calcinée, enfin brûlant comme précédemment le carbone.

Il ne peut être question de doser le carbone par la méthode au chlore parce que la silice du nickel oxyderait le carbone.

Dosage de l'arsenic. — On distille l'arsenic en chauffant le nickel avec du sulfate ferrique et de l'acide chlorhydrique (voir *41*).

Dosage de l'antimoine. — Le liquide privé d'arsenic par distillation et qui contient tout l'antimoine est ad-

Digitized by Google

ditionné d'acide oxalique et de chlorure de zinc puis distillé dans un courant de HCl gazeux (voir *51*).

Le chlorure d'antimoine distillé est précipité par H^2S puis dosé électrolytiquement (voir *49*).

Alliages de Nickel

67. Nickel-Cuivre (maillechorts) : voir p. 146.

68. Nickel-Zinc-Cuivre (maillechorts) : voir p. 146.

Digitized by Google

COMPOSITION

VARIÉTÉS DE NICKELS	Cu	As	Sb	Sn	Co	Fe	Zn	Pb	S	MgO	CaO	SiO²	Graphite	C total	Ni + CO
1. Nickels bruts															
Nickel américain en grain	0,116	0,028	0,034			0,497	0,000	0,010		0,307	0,262	1,169			
Nickel en grenailles	0,126	0,073	0,040	0,038	0,706	0,626		0 072							
Nickel en grenailles	0,156	0,029	0,020	0,096	0,520	0,497		0,015							
Nickel de Silésie	0,334	0,008			0,190	0,391		0 000	0,000			0 858			
Nickel en cubes	0,236	0,008	0,012			0,644	0,000	0,003		0,000	0,104	0,732			
Nickel en cubes	0,062	0,006	0,014		1,552	0,253	0,000	0,000	0,022	0,001	0,071	0 467	2 147	0,289	
2. Nickels affinés															
Monnaie française (1903)	0,102				1,587	0,250			0,039	0,000	0 000	0,254			99,437
Nickel anglais	0,058				1,462	0,047		0 000	0,015			0 184			
Nickel électro	0,030	0,008			1,400	0,436		0,000	0,000			0,017			
Nickel électro	0,010	0,006			0,710	0,046		0,000	0 000						
Nickel électro	0,026					0,038			0,005	0,000	0,002	0,031			
Nickel	0,104	0,011	0,024		1,449	0,311	0,000	0,000	0,010	0,000	0 000	0,222			97,857 + 1,449
Nickel	0,392	0,015	0,060			0,514			0,076			0,900			

Digitized by Google

CHAPITRE IV

Etain

Etain industriel

69. Impuretés. — Arsenic, plomb, bismuth, fer, antimoine, cuivre et soufre.

Dosage de l'arsenic. — 5 grammes d'étain sont traités, dans l'appareil à distiller l'arsenic (voir p. 84), par 50 grammes de sulfate ferrique dissous dans 150 cm^3 d'acide chlorhydrique, et le chlorure arsénieux est dosé volumétriquement. Il arrive quelquefois que le distillat soit troublé par du soufre et du sulfure d'arsenic. On redistillera alors le distillat après y avoir ajouté 100 cm^3 d'acide chlorhydrique et 15 grammes de sulfate ferreux.

Dosage du plomb, du bismuth et du fer. — 5 grammes d'étain sont dissous dans HCl additionné d'aussi peu que possible de NO^3H. On ajoute un excès de NH^3, et on fait passer un courant de H^2S jusqu'à ce que tout l'étain soit dissous. La solution est filtrée, elle laisse sur le filtre les sulfures de plomb, de fer, de bismuth, ainsi que le sulfure de cuivre qui n'a été dissous qu'en partie par AmHS. Ce précipité est lavé avec de l'eau, puis avec une solution de H^2S: on le redissout ensuite dans HCl bromé et chaud. Cette dissolution est com-

Digitized by Google

plétée par un lavage à l'eau chaude qui dissout le reste du chlorure de plomb. On chasse l'excès de brome par la chaleur et on fait passer un courant de gaz H^2S qui précipite le plomb, le bismuth et le cuivre avec la petite quantité d'étain qui les accompagne encore. Ce précipité est filtré et lavé avec une solution de H^2S.

Le fer qui est resté en solution est précipité à l'état d'hydrate par NH^3 après élimination de H^2S par la chaleur et ébullition du liquide avec NO^3H. Cet hydrate de fer — une fois purifié de toute trace de NO^3H par redissolutions dans HCl et reprécipitations par NH^3 — est dosé volumétriquement (méthode iodométrique: *26*).

Le précipité des sulfures est dissous dans HCl bromé et chaud (dissolution complétée par un lavage à l'eau chaude). Le brome est chassé par la chaleur. Le liquide est alors additionné d'un excès d'ammoniaque et d'un peu de CyK (destiné à maintenir ultérieurement le cuivre en dissolution); puis il est traversé par un courant de gaz H^2S qui ne précipite plus que le plomb et le bismuth. Cette formation de AmHS naissant est ce que nous avons trouvé de plus efficace pour avoir le plomb et le bismuth exempts d'étain. — Les sulfures de plomb et de bismuth sont filtrés, lavés avec AmSH étendu, puis avec de l'eau pour chasser la majeure partie de ce sulfhydrate, puis avec une solution de H^2S. Ces sulfures sont convertis en sulfates par dissolution dans NO^3H bromé et évaporation avec SO^4H^2. Le sulfate de plomb est filtré et lavé en présence d'alcool, puis dosé électro-

Digitized by Google

lytiquement (p. 72, 2°). Dans la solution sulfurique, le bismuth est dosé électrolytiquement (45).

Dosage de l'antimoine. — On attaque, à une chaleur modérée, 5 grammes d'étain par un mélange de 20 cm³ d'acide chlorhydrique et 20 cm³ d'eau, en ajoutant du chlorate de potasse, par petites portions, jusqu'à ce que l'attaque soit complète. On chasse ensuite l'excès de chlore par la chaleur. On étend à 250 ou 300 cm³ ; on dissout dans la solution ainsi formée, 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque puis on fait passer, à une température voisine de l'ébullition et pendant 1 h. 1/2 au moins un courant de H^2S qui précipite intégralement l'antimoine avec quelques milligr. d'étain (1). On ajoute ensuite au liquide du sulfate d'ammoniaque et on fait bouillir, afin de ne pas avoir de sulfure d'antimoine colloïdal. Le précipité est filtré sur un filtre imprégné de sulfate d'ammoniaque, lavé avec une solution de H^2S, contenant du sulfate d'ammoniaque, puis traité suivant *(49)*.

COMPOSITION

Variétés d'étains	Cu	As	Sb	Ni+Co	Fe	Zn	Pb	Bi
Etain allemand ...	0,480	0,079	0,545				0.000	0,060
Etain suisse		0,022	1,174				0,498	0.580
Etain Cao-bang (Tonkin).....	0,000	0,034	0.110	0,028	0,040		0,076	
Etain chinois	0.040	0,118	0 044		0.037		0.833	
Etain Détroit (pres-	0,030	0,033	0,000	0,014	0.008	0.000	0.081	
qu'île de Malacca)	0,072	0,043	0,060		0,020	*traces*	0,000	
Etain	0.010	0,002	0.040	0.00[illegible]	0,042		*traces*	

(1) Cette méthode rappelle celle de Clarke.

Digitized by Google

Alliages d'étain

70. *Plomb-Etain (soudures, etc.).* Voir p. 75.

71. *Etain-Plomb-Antimoine-Cuivre-Fer (métaux antifriction).* La méthode est la même que celle de l'étain industriel ; il faut se rappeler (voir **49**) que lorsque le cuivre ne dépasse pas 0 gr. 05, il ne nuit pas à l'électrolyse de l'antimoine.

72. *Etain-Zinc-Cuivre (bronzes),* voir **85.**

73. *Etain-Antimoine.* — L'*Antimoine* est séparé comme l'antimoine de l'étain industriel (p. **122**) ; son sulfure précipité en solution d'oxalate est filtré sur un filtre imprégné de sulfate d'ammoniaque et lavé avec une solution de H^2S contenant pour 100 cm^2 : 12 gr. d'oxalate d'ammoniaque, 2 cm^3 d'acide chlorhydrique et 1 ou 2 gr. de sulfate d'ammoniaque. Ce sulfure d'antimoine peut avoir entraîné de l'étain ; aussi on le redissout dans le moins possible de HCl concentré et chaud. On étend avec de l'eau et on ajoute de l'oxalate d'ammoniaque de façon à avoir, pour 100 cm^3 : 12 gr. d'oxalate d'ammoniaque et 2 cm^3 d'acide chlorhydrique. On précipite par H^2S l'antimoine, on le filtre et on le lave dans les conditions précitées.

Les liquides privés d'antimoine par H^2S et qui contiennent tout *l'étain* sont réunis et étendus à un volume connu. On en prend, pour l'électrolyse de l'étain, une partie aliquote qu'on étend à 300 cm^3 et qui doit contenir 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque et 30 cm^3 d'acide chlorhydrique (**32**)

74. *Etain-Antimoine-Cuivre (poterie d'étain).* —

Digitized by Google

L'antimoine et *l'étain* sont dosés comme il vient d'être dit (73). Le cuivre précipite intégralement avec l'antimoine, sous l'influence du courant de H^2S, dans la solution acide d'oxalate. S'il y avait plus de 0 gr. 05 de cuivre on aurait soin de dissoudre le précipité de sulfure d'antimoine dans le sulfhydrate de sodium seul et de n'ajouter le cyanure de potassium que dans le liquide filtré. Nous avons vu, en effet, (p. 94), qu'il ne doit pas y avoir plus de 0 gr. 05 de cuivre pour l'électrolyse de l'antimoine.

Le dosage du cuivre se fait comme s'il s'agissait d'un bronze (p. 80). Si le dépôt électrolytique du cuivre n'est pas parfaitement propre (présence d'oxyde d'étain entraîné et d'antimoine), on le redissoudrait dans le mélange acide et on le réélectrolyserait, au besoin, en présence de sulfate de plomb (p. 83).

74 bis. ***Etain-Plomb-Antimoine.*** — *L'antimoine* est séparé par distillation et dosé par électrolyse (p. 96.)

Pour le dosage du *plomb*, on attaque l'alliage par NO^3H ; on évapore à sec, on reprend par de la soude qui dissout les trois métaux. La solution alcaline est soumise alors à un courant de H^2S qui précipite le plomb seul à l'état de sulfure. Comme ce sulfure de plomb a entraîné de l'antimoine et de l'étain, on le redissout dans NO^3H brômé et la solution est évaporée à sec. Le résidu est repris, comme plus haut, par de la soude ; puis un courant de H^2S reprécipite le plomb, cette fois à l'état de sulfure pur. Ce sulfure est dissous puis électrolysé suivant la p. 72.

Digitized by Google

Le dosage de *l'étain* se fait sur une autre prise d'échantillon qui est attaquée par de l'eau régale. L'excès de NO^3H est chassé par évaporation en présence de HCl. On reprend le résidu sec par 5 cm^3 d'acide chlorhydrique, 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque et assez d'eau pour faire 250 cm^3. Le liquide, maintenu à une température de 95° environ, est traversé, pendant 1 heure et demie, par un courant de H^2S qui ne précipite que le plomb et l'antimoine (1). On fait ensuite bouillir un moment, après avoir ajouté du sulfate d'ammoniaque, afin de rassembler les sulfures de plomb et d'antimoine, spécialement celui d'antimoine qui est colloïdal. Ces sulfures sont filtrés sur un filtre imprégné de sulfate d'ammoniaque et lavés avec une solution de H^2S 12 gr. d'oxalate d'ammoniaque et 1 ou 2 gr. de sulfate contenant pour 100 cm^3 : 2 cm^3 d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque.

Le liquide filtré est mis à bouillir pour chasser H^2S puis électrolysé pour étain (*32*). Il doit contenir, par 100 cm^3 : 10 gr. d'oxalate d'ammoniaque et 10 cm^3 d'acide chlorhydrique.

Les sulfures de plomb et d'antimoine pouvant entraîner de l'étain, il sera prudent pour avoir cet étain, de redissoudre les sulfures et de les reprécipiter dans les conditions précitées.

75. Etain-Arsenic.— L'arsenic est dosé suivant (*41*) et l'étain sur une autre prise d'échantillon, (suivant *32* et *33*).

(I) Cette méthode rappelle celle de Clarke.

Digitized by Google

CHAPITRE V

Plomb

Plomb industriel

76. *Impuretés.* — Cuivre, nickel, zinc, fer, arsenic, antimoine, argent, soufre, bismuth, étain.

On dissout 10 grammes de plomb dans de l'acide nitrique étendu contenant 92 cm^3 d'acide nitrique à 36°B. Après l'attaque, la solution contient ainsi un excès de 80 cm^3 d'acide nitrique à 36° B.

On étend à 300 cm^3 et on dépose, avec un courant de 0,2 ampère, le plomb à l'état de peroxyde sur la toile de platine qui sert ici d'anode. Cette électrolyse n'a pas pour objet l'évaluation de la teneur en plomb, car le peroxyde de plomb a entraîné, au moins en partie, l'argent, le bismuth, l'antimoine; mais elle a pour but de laisser un liquide exempt de plomb, où il sera dès lors facile de doser la plupart des impuretés. Lorsqu'une petite prise d'essai ne précipite plus par SO^4H^2 étendu, même après quelques minutes d'attente, le liquide ne contient plus de plomb ou tout au moins une quantité trop faible pour gêner le dosage des impuretés.

Digitized by Google

On retire alors l'anode; on dissout à chaud dans le bain le dépôt métallique qui a pu se former sur la cathode.

Dosage du cuivre. — Le bain est additionné de 5 cm^3 d'acide sulfurique puis évaporé jusqu'à ce qu'apparaissent d'abondantes fumées blanches sulfuriques. On étend d'eau après refroidissement. On ajoute 20 cm^3 d'acide nitrique, on complète le volume à 300 cm^3 et on laisse déposer le sulfate de plomb, s'il y en a, au fond du verre. Enfin on électrolyse le cuivre. Si le cuivre déposé était taché d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth, on dissoudrait le dépôt dans un mélange (étendu d'eau) de 10 cm^3 d'acide sulfurique et 20 cm^3 d'acide nitrique et on réélectrolyserait, au besoin en présence de sulfates de plomb et de fer (voir *40*, 3°).

Dosage du nickel et du zinc. — On opère comme il est dit (*31*, 1re méthode). La présence du fer ne nuit pas au dosage du nickel. C'est seulement avant d'électrolyser le zinc que le fer est éliminé par filtration comme nous l'avons indiqué (*31*, 1re méthode).

Dosage du fer. — L'hydrate ferrique filtré et lavé est dosé volumétriquement (*26*)

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — 5 gr. de plomb, en copeaux très fins, sont introduits dans un ballon de 300 cm^3 environ avec 15 cm^3 d'acide sulfurique concentré. On chauffe pour attaquer; après l'attaque, on laisse refroidir, puis on ajoute 15 gr. de sulfate ferreux et 1 gr. de sulfate ferrique (1). On monte l'appareil

(1) Ce sel oxyde les dernières traces de SO^2 et détruit les sulfures.

Digitized by Google

distillatoire décrit (*41*). On introduit par le tube à boule 150 cm³ d'acide chlorhydrique, puis on distille l'arsenic qu'on dose volumétriquement. On distille ensuite l'antimoine et on le dépose électrolytiquement (voir *51*).

Dosage de l'argent : 25 gr. de plomb sont dissous dans 50 cm³ d'acide nitrique additionnés de 50 cm³ d'eau. Dans la solution chaude (90° environ) on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on maintient le liquide à cette température jusqu'à ce que le précipité de chlorure d'argent soit bien rassemblé; on filtre le chlorure d'argent, on le lave à l'eau chaude pour dissoudre le chlorure de plomb et on le reprend par du cyanure de potassium pour électrolyser (d'après *53*). L'argent déposé est dissous dans de l'acide nitrique puis dosé volumétriquement (voir *53*).

Dosage du soufre. — On électrolyse 5 grammes de plomb en solution nitrique, comme il a été dit plus haut. Les eaux nitriques privées de plomb sont évaporées à sec avec de l'acide chlorhydrique. Des évaporations répétées avec de l'acide chlorhydrique chassent tout l'acide nitrique libre et combiné. On reprend finalement par de l'eau aiguisée de HCl, on filtre s'il y a lieu, et on précipite le soufre à l'état de sulfate de baryte.

Dosage du bismuth et de l'étain. — 10 grammes de plomb sont dissous dans de l'acide nitrique étendu. La solution est évaporée à sec au bain-marie; on ajoute de l'eau; on détache des parois avec une baguette de verre la croûte blanche; on évapore de nouveau au bain-

Digitized by Google

marie; on précipite encore avec de l'eau et on continue de la même façon trois ou quatre fois encore. Lorsque la masse desséchée sur le bain-marie ne répand plus du tout l'odeur de l'acide nitrique, on verse sur le contenu refroidi de la capsule une dissolution froide de une partie d'azotate d'ammoniaque dans 500 parties d'eau; on laisse quelque temps en contact, on filtre la solution contenant le nitrate de plomb. (1)

On lave avec la dissolution de nitrate d'ammoniaque, mais sommairement de peur de dissoudre du bismuth. Le résidu contient, avec un reste de plomb, la totalité du bismuth qui peut être accompagné d'arsenic, d'antimoine et d'étain.

Ce résidu est dissous dans de l'acide chlorhydrique; puis additionné d'un excès de NH^3 ; le liquide est alors traversé par un courant de H^2S qui ne précipite que le bismuth et le plomb. L'arsenic, l'antimoine et *l'étain* restent en solution. Ce traitement par AmSH naissant donne un précipité de sulfures de bismuth et de plomb aussi exempt que possible d'étain. (2) Ce précipité est lavé avec AmSH étendu, puis avec de l'eau pour chasser la majeure partie de ce sulfhydrate, puis avec une solution de H^2S. Les sulfures de plomb et de bismuth sont convertis à l'état de sulfates et le bismuth est dosé électrolytiquement (*46*).

---

(1) D'après Frésénius. *Analyse quantitative.*

(2) Si l'abondance du précipité de plomb et de bismuth faisait craindre un entraînement d'étain, on redissoudrait ce précipité et on le traiterait comme précédemment.

Digitized by Google

La solution de sulfhydrate est évaporée à sec au bain-marie. Le résidu est attaqué par 5 gr. de chlorate de potassium en dissolution dans l'eau et un excès d'acide chlorhydrique. La solution d'étain ainsi obtenue contient

COMPOSITION

VARIÉTÉS DE PLOMB	Cu	As	Sb	Sn	Ni + Co + Zn	Fe	Ag	Bi	Mn
Sardaigne	0,015	0,007	0,026	0,000	0,013	0,006	0,9400	0,015	
	0,000	0,118	0,000	0,000	0,010	0,015		0,030	0,000
Plomb d'Auvergne	0,005	0,002	0,028		0,028	0,011		0,028	0,000
Penarroya (Espagne)	*traces*		0,003	0,000	0,005	0,012		0,091	
Hoboken-les-Anvers	0,000	0,000	0,008	0,021	0,007	0,014	0 0003	0,120	
	0,005	0,013	0,029	0,000	0,000	0,003			
Linarès (Espagne) Sopwith B. B.	0,020	0,004	0,012	0,000	*traces*	0,015		*traces*	
Sopwith S.	0,025	0,000	0,006	0,000	*traces*	0,018		0,000	
Figueroa	0'0'57		*traces*	0,000	*traces*	0,002	*traces*	*traces*	
Laurium (Grèce)	0,133		0,681	0,000	*traces*	*traces*	1,9550	0,012	
Escalette (plomb désargenté)	0,003	0,005	0,036	0,090	0,100	0,064		0,014	
	0,008	0,004	0,008	0,000	*traces*	0,015		*traces*	
Perh Amboye (New-York)	*traces*		*traces*	0,000	*traces*	0,003	*traces*	0,004	

du chlore et des composés oxygénés du chlore qu'on chasse par une nouvelle évaporation à sec au bain-marie. Le résidu sec est repris par 2 cm³, 5 d'acide chlorhydrique, 15 gr. d'oxalate d'ammoniaque et assez d'eau pour

Digitized by Google

faire 125 cm³. Le liquide maintenu à une température de 95° environ est traversé, pendant 1 heure et demie, par un courant de H^2S qui ne précipite que l'antimoine (1). On fait ensuite bouillir un moment, après avoir ajouté du sulfate d'ammoniaque, afin de rassembler le sulfure d'antimoine colloïdal. Ce sulfure est filtré sur un filtre imprégné de sulfate d'ammoniaque et lavé avec une solution de H^2S contenant pour 100 cm³ : 2 cm³ d'acide chlorhydrique, 12 gr. d'oxalate d'ammoniaque et 1 ou 2 gr. de sulfate d'ammoniaque.

Le liquide filtré est mis à bouillir pour chasser H^2S puis électrolysé pour étain (*32*). Il doit contenir par 100 cm³ : 10 gr d'oxalate d'ammoniaque et 10 cm³ d'acide chlorhydrique.

Galène

77. La galène peut contenir, outre le *plomb* et le *soufre*, du *zinc*, de l'*antimoine*, du *fer*, de l'*argent*, ainsi que de la *silice* et du *sulfate de baryte;* elle peut aussi contenir du *cuivre*, de l'*arsenic*, de l'*or*, du *carbonate de chaux*, du *fluorure de calcium*, du *carbonate de magnésie*.

Le dosage du plomb dans la galène se fait par électrolyse, après la dissolution de 1 gr. de galène dans l'acide nitrique et le nitrate d'ammoniaque, comme il est dit (*35*,2°) à propos de l'analyse du sulfate de plomb ;

(1) Cette méthode rappelle celle de Clarke.

Digitized by Google

on ajoutera aux quantités indiquées 1 cm^3 d'acide nitrique, quantité nécessaire pour faire passer PbS à l'état de SO^4 Pb. S'il se produit du soufre libre, on l'oxydera par des évaporations répétées avec de l'acide nitrique. Si la galène contient Sb et As, on éliminera ces impuretés, au préalable, en attaquant complètement la galène par de l'acide nitrique, évaporant à sec et reprenant le résidu sec par du sulfhydrate d'ammoniaque étendu.

Pour le dosage du soufre, on attaque 1 gr. de galène par de l'acide nitrique et on évapore à sec, au bain marie, à plusieurs reprises avec de l'acide nitrique pour oxyder le soufre libre ; au besoin on s'aidera pour cette oxydation de HCl qu'on chassera ensuite par évaporations avec NO^3H. Le sulfate de plomb sec est repris par un mélange de 40 cm^3 d'eau et 40 cm^3 d'ammoniaque à 22°, puis par 115 cm^3 d'acide nitrique à 36° B. On étend à 300 cm^3 et on électrolyse le plomb à l'état de peroxyde sur la toile de platine avec un courant de 0,2 ampère. — Une fois le plomb déposé on dose le soufre dans les eaux mères, à l'état de sulfate de baryte, après avoir chassé NO^3H par HCl.

Les impuretés métalliques se doseront comme il a été dit pour le plomb industriel; en particulier le *cuivre*, le *zinc* et le *fer* se doseront une fois que le plomb aura été séparé électrolytiquement (comme il vient d'être dit à propos du dosage du soufre dans la galène).

L'argent sera dosé par voie sèche. On fondra 12 gr. 5 de galène avec 30 gr. de litharge, 15 gr. de carbonate de soude, 15 gr. de borax; après fusion tran-

Digitized by Google

quille on retirera le creuset et on laissera refroidir jusqu'à ce que la masse commence à s'épaissir; on ajoutera alors un mélange de 15 grammes de litharge et 1 gramme de charbon avec quelques morceaux de fils de fer pour rassembler les grenailles et parfaire la réduction. On remettra au feu et on maintiendra la fusion tranquille pendant 10 minutes. On retirera du feu, on laissera refroidir, on cassera le creuset et on coupellera pour argent le culot de plomb.

Alliages de plomb

78. Plomb et Antimoine. (*Plomb dur; caractères d'imprimerie, plomb pour accumulateurs*). On distille Sb en prenant une quantité d'alliage d'autant plus faible que Sb est en plus grande proportion (voir *51*).

78 bis. — Plomb et Arsenic (plomb de chasse). — On distille l'arsenic (voir *41*).

79. Plomb-Etain (voir p. 75).

80. Plomb-Etain-Antimoine (voir *74 bis*).

Digitized by Google

CHAPITRE VI

Cuivre

Cuivre industriel

81. Impuretés. — Plomb, bismuth, nickel, cobalt, manganèse (1), étain, zinc, fer, arsenic, antimoine, soufre, argent, or.

Dosage du cuivre. — On pèse 10 grammes de métal en copeaux débarrassés, par l'éther et par l'aimant, des graisses et des parcelles de fer provenant de l'outil. Ces copeaux sont introduits dans un verre de Bohême de 550 cm^3 environ (diamètre inférieur : 6 cm, 5 ; hauteur, 18 cm.) (2). On verse dans celui-ci 12 cm^3 d'acide sulfurique et 25 cm^3 d'acide nitrique, après avoir tout d'abord immergé les copeaux de cuivre dans une quantité

---

(1) Le manganèse ne se trouve guère que dans les grains de scories ou de mattes qui accompagnent quelquefois le cuivre brut soit superficiellement, soit dans la masse même du cuivre.

(2) Cette grande hauteur est destinée à éviter les projections du bain en dehors du vase, pendant l'électrolyse.

Digitized by Google

d'eau suffisante pour que l'attaque soit modérée. Le vase est alors recouvert d'un entonnoir dont les bords reposent à l'intérieur de ceux du verre et forment ainsi une petite gouttière dans laquelle quelques gouttes d'eau forment un joint hydraulique parfait. On chauffe doucement pour achever l'attaque. La dissolution est, en général, complète pour un cuivre affiné. Les cuivres non affinés laissent un résidu insoluble; dans ce cas, on chauffe après l'attaque, pour rassembler le précipité et pour le débarrasser des sels de cuivre qu'il pourrait retenir.

Après l'attaque, on étend à 300 cm³ et on ajoute du sulfate ferrique pur (une quantité correspondant à 0 gr. 1 de Fe est plus que suffisante, même pour les cuivres très impurs). Ce sel oxyde l'arsenic et le maintient à l'état d'acide arsénique, c'est-à-dire à l'état d'ions $\overline{\overline{\overline{AsO^4}}}$. *On évite ainsi tout dépôt d'arsenic avec le cuivre*, ce qui lève une des grosses difficultés que rencontrent les chimistes qui électrolysent du cuivre en présence d'arsenic. Le bismuth et l'antimoine — qui sont non moins gênants parce que le courant les dépose sur le cuivre — sont rendus inoffensifs par une addition, faite sur les copeaux de cuivre, avant l'attaque, de sulfate de plomb, en poudre très fine (0 gr. 4 de ce sulfate suffisent largement, même pour les cuivres très impurs.) Il se forme ainsi sur l'anode un dépôt de peroxyde de plomb qui, (voir *40*, 3°), permet à Bi et à Sb de se déposer avec lui à l'état de peroxyde.

Ce procédé ne suffit cependant pas si le cuivre est

Digitized by Google

riche en Bi. Il faut alors précipiter cette impureté, en solution rendue exclusivement sulfurique, à l'état de phosphate de bismuth (voir plus loin : dosage du bismuth). La solution sulfurique filtrée, débarrassée ainsi de Bi et Pb, est additionnée de quelques cm^3 de NO^3H et électrolysée pour cuivre.

Revenons, maintenant, au cas d'un cuivre qui n'est pas riche en Bi: On laisse le bain s'éclaircir complètement par le repos, puis on y plonge les électrodes. Le courant est de 1 ampère. Le verre est fermé par deux demi-verres de montre qui ne laissent passer que les tiges des électrodes. Lorsqu'au bout de 7 à 8 heures la solution est complètement décolorée, par suite du dépôt de cuivre sur la cathode, on lave avec un jet de pissette les deux demi-verres de montre en dirigeant les eaux de lavage dans le bain, et on continue l'électrolyse. Celle-ci peut être considérée comme terminée lorsque l'élévation du niveau du bain — qu'on provoque par une petite addition d'eau — ne suscite pas sur la tige de la cathode fraîchement immergée un nouveau dépôt de cuivre. Il faut toutefois que ce dépôt n'apparaisse pas sur la tige pendant deux heures après cette petite addition d'eau, si l'on veut être sûr que le bain est complètement privé de cuivre.

Au bout de 12 heures au maximum le dépôt est généralement complet. On retire alors le vase rapidement, et, sans détacher les électrodes ni supprimer le courant, on les plonge un instant dans de l'eau à la fois sulfurique et nitrique (1/100 en volume d'acide nitrique

Digitized by Google

à 36° B et 1/100 en volume d'acide sulfurique) (1). On remplace ensuite ce premier bain de lavage par un bain légèrement sulfurique (1/100 en volume) (2) où les électrodes restent 5 minutes, le courant continuant de passer. Enfin un vase d'eau distillée pure vient remplacer le bain précédent ; on y laisse les électrodes quelques minutes, le courant passant toujours, puis on détache les électrodes. La cathode est encore plongée dans de l'alcool absolu puis séchée 10 minutes environ à 90° dans une étuve, enfin pesée.

Les transvasages précédents doivent se faire rapidement pour éviter l'action des acides sur le cuivre. Ces lavages successifs faits avec l'aide du courant nettoient complètement le cuivre de tout sel ou de toutes autres impuretés. Le poids de la cathode, diminué de celui de l'électrode, représente le poids du cuivre, *plus celui de l'argent* qui s'est déposé en même temps que le cuivre. On déduira donc du poids du cuivre le poids de l'argent déterminé ultérieurement.

Plomb et bismuth. — On attaque 10 grammes de cuivre par 50 cm^3 d'acide nitrique ; après attaque, on ajoute 10 cm^3 d'acide sulfurique. On évapore jusqu'à sec; on reprend par de l'eau (200 cm^3 environ) et 5 cm^3 d'acide

(1) L'acide nitrique est nécessaire pour empêcher le zinc du bain qui mouille la cathode de se déposer sur le cuivre, ce qui aurait lieu avec le bain exclusivement sulfurique. Cette remarque est surtout importante lorsqu'on analyse un laiton.

(2) L'acide nitrique ne pourrait pas remplacer l'acide sulfurique parce que, sous l'influence du courant, il donnerait au cuivre une couleur rouge dûe probablement à la formation de Cu^2O.

Digitized by Google

sulfurique. Le sulfate de plomb reste insoluble ainsi qu'une partie du bismuth qui est à l'état d'arséniate. Le liquide, en présence de ces précipités, est additionné, à l'ébullition, de 10 cm^3 d'acide phosphorique à 60°B qui précipite le reste du bismuth. On laisse refroidir et on ajoute 30 cm^3 d'alcool destiné à parfaire la précipitation du plomb. On laisse reposer 12 heures, puis on décante et on filtre. La partie insoluble, qui contient la totalité du plomb et du bismuth, est lavée d'abord avec une solution contenant en volume environ 1 % d'acide sulfurique, 1 % d'acide phosphorique et 15 % d'alcool absolu, puis avec une solution étendue de AmSH et de CyK (1). Ce dernier mélange enlève le reste du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. Le résidu insoluble, qui ne contient plus que le plomb et le bismuth, est dissous dans NO^3H étendu de son volume d'eau et chaud ; un traitement par de l'eau régale étendue de son volume d'eau et chaude achève cette dissolution ; on évapore en présence de 7 cm^3 de SO^4H^2 jusqu'à ce qu'apparaissent des fumées blanches sulfuriques ; on reprend par une centaine de centimètres cubes d'eau et de l'alcool. Le sulfate de plomb est filtré, lavé avec SO^4H^2 et de l'alcool étendus, puis dosé électrolytiquement (*35*, 2°). La quantité d'alcool doit être au total de 35 cm^3. La solution sulfurique de bismuth est électrolysée pour bismuth (*45*).

Nickel, cobalt, zinc et fer. — Une nouvelle prise

(1) 100 cm^3 de cette solution contiennent 5 gr. de CyK et 5 cm^3 AmSH (obtenu en saturant par H^2S de l'ammoniaque à 10 % de NH^3).

Digitized by Google

d'échantillon (5 gr.) est électrolysée pour cuivre. Il suffit d'en électrolyser la presque totalité seulement; peu importe que ce dépôt de cuivre soit noirci par le dépôt de l'arsenic, de l'antimoine ou du bismuth, puisqu'ici le cuivre n'est pas dosé. Le liquide privé de cuivre et dans lequel on aura dissous le dépôt (1) formé sur l'anode, est évaporé jusqu'au dégagement de fumées blanches sulfuriques abondantes; on reprend par de l'eau, on précipite par H^2S les métaux lourds, puis on filtre. Le liquide filtré est chauffé pour éliminer H^2S; si alors il se reprécipitait du sulfure d'arsenic, on le filtrerait sur le filtre qui contient déjà les autres métaux lourds. Ce filtre qui contient la totalité de l'étain est conservé pour le dosage de ce métal (voir plus loin). On ajoute ensuite au liquide assez de H^2O^2 pour oxyder les dernières traces de H^2S et pour peroxyder le fer. On dose enfin le nickel (*31*, 1re méthode). Il importe de détruire l'excès de H^2O^2 avant d'ajouter SO^2, pour éviter l'oxydation de ce réducteur. A cet effet le bain neutre, contenant déjà les sulfates d'ammoniaque et de magnésie, est rendu ammoniacal et chauffé jusqu'à ce que NH^3 soit parti. Dans ces conditions H^2O^2, qui est peu stable en solution ammoniacale, disparaît. On peut alors ajouter SO^2 sans crainte d'oxydation. Avec le nickel se dépose tout le cobalt qu'on peut séparer par le nitrite de potasse (v. p. 113).

---

(1) Ce dépôt peut, en effet, contenir du manganèse et nous avons vu que le peroxyde de manganèse peut entraîner du fer. (16).

Digitized by Google

Si, à cause du manganèse en présence, il s'était formé un dépôt noir sur la spirale pendant l'électrolyse du nickel, il faudrait s'assurer que ce dépôt ne contient pas de nickel ni de fer.

L'hydrate de fer est privé du zinc qu'il a pu entraîner, par dissolutions et précipitations successives, puis dosé iodométriquement (voir *26*). Le zinc est électrolysé, (*31* 1re méthode).

En présence d'une quantité de fer supérieure à 2 0/0 (barres de cuivre, cuivres noirs), une partie de l'hydrate de fer vient avec le dépôt de nickel. Dans ce cas, on commence par déposer, suivant *28* et *29*, le nickel qui entraîne une partie au moins du zinc et du fer. Ce dépôt est converti en sulfate (par dissolution dans NO^3H et évaporation avec SO^4H^2). Ce sulfate est électrolysé en présence de sulfite d'ammoniaque (*31*, 1e méthode), ce qui donne le nickel pur. Les eaux-mères de cette électrolyse sont mises à bouillir avec H^2O^2 pour oxyder ce qui reste de SO^2 et pour peroxyder le fer. On réunit ces eaux avec celles provenant de la première électrolyse (qui a donné Ni + une partie du Zn). On filtre le tout : l'hydrate ferrique est redissous dans le moins possible de SO^4H^2 ; il est précipité par NH^3. Cette opération est répétée jusqu'à ce que l'hydrate ferrique ne retienne plus de zinc. Les liquides filtrés réunis sont concentrés, neutralisés par SO^4H^2, puis additionnés successivement de 5 gr. de soude (comptés en NaOH), de 2 gr. d'acide citrique, d'acide sulfurique ajouté jusqu'à neutralité. On revient alcalin avec quelques gouttes de soude. Enfin le tout est additionné de 2 gr. d'acide citrique. On étend à

Digitized by Google

400 cm^3 puis on électrolyse le zinc avec un courant de 1 ampère sur une cathode cuivrée.

Dosage de l'étain. — Le précipité de sulfures, obtenu tout à l'heure au cours de la séparation du nickel, contient tout l'étain. On dissout ce précipité dans HCl bromé ; on évapore à sec au bain marie. On reprend le résidu sec par 5 cm^3 d'acide chlorhydrique, 30 gr. d'oxalate d'ammoniaque et on étend à 250 cm^3. On continue, comme il a été dit (**74***bis*) à propos du dosage de l'*étain* dans l'alliage *étain-plomb-antimoine.*

Manganèse. — Une nouvelle prise de 5 grammes de cuivre est traitée comme il vient d'être dit pour enlever le cuivre et les métaux lourds. Après oxydation par H^2O^2, on électrolyse le fer (**17**) qui entraîne une partie du nickel et du zinc, puis on dose le manganèse (**17**).

Arsenic et antimoine. — On les sépare par distillations successives (**41** et **51**). L'arsenic est dosé volumétriquement et l'antimoine électrolytiquement.

La distillation de l'antimoine entraîne une partie de l'étain et du bismuth lorsque ces métaux sont là. L'étain ne gêne pas l'électrolyse de l'antimoine, nous le savons. Quant au bismuth, qui a pu se dissoudre en partie dans le sulfhydrate de sodium, il peut se déposer électrolytiquement avec l'antimoine. Aussi, en présence du bismuth, le sulfure d'antimoine ne doit-il pas être dissous directement dans le mélange de NaSH et CyK ; on commence par le débarrasser du bismuth qui l'accompagne en le traitant par du sulfhydrate d'ammoniaque qui ne dissout que l'antimoine. De la solution sulfo-alcaline

Digitized by Google

ainsi obtenue, on précipite, par addition de HCl, l'antimoine à l'état de sulfure. Ce sulfure lavé est dissous dans le mélange de NaSH et CyK, et la solution obtenue est électrolysée pour antimoine.

Dosage du soufre (à l'état de sulfate de baryum). — On attaque de 5 à 20 grammes de cuivre, suivant sa richesse en soufre, par de l'eau régale chargée d'acide nitrique et l'on dose le soufre par les procédés connus.

Dosage de l'argent. — On dissout une nouvelle prise de 25 grammes de cuivre dans 190 cm³ d'acide nitrique de densité : 1,2. On fait bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses; et, sans filtrer, on précipite le liquide porté à 70° environ, par quelques gouttes d'acide chlorhydrique; on maintient cette température jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit bien rassemblé. On filtre; on lave avec de l'eau chaude et on redissout le précipité dans du cyanure de potassium; on étend à 250 cm³. La solution doit contenir 2 0/0 de cyanure de potassium. Le courant doit être de 0,1 ampère. Au bout de quelques heures le précipité est complet.

Ce précipité pourrait être pesé, mais comme il peut ne pas être pur, il est préférable de le dissoudre dans de l'acide nitrique au 1/5 (200 cm³) et de le titrer au sulfocyanure (méthode de Charpentier (1). Pour que la précision à laquelle conduit cette méthode soit à son maximum, il faut déterminer la fin de la réaction, non

(1) Cette méthode est attribuée à Volhard par erreur ; car elle a été indiquée par Charpentier. *(Bul. de la Sté des Ingénieurs civils*, 1870), quatre ans avant Volhard.

Digitized by Google

COMPOSITION

VARIÉTÉS DE CUIVRES	Cu	Ag	Au	As	Sb	Sn	Ni + Co	Fe	Zn	Pb	Bi	
1. *Chili*												
Urmeneta	97,668	0,0395	0,0016	0,094	0,102		0,314	0.577		0,000	0,034	
	96,979	0,0369	0,0016	0,073	0,070		0,413	1,248		0,042	0,053	
Lota	99,915	0,0129		0,009	0,002		0,005			*traces*		
	99,822	0,0243	0,0007		0,038		0,037	*traces*		0,029		
Catémou	99,775	0,0092		0,016	0,004		0,027			*traces*	*traces*	
	98,623	0,0849	0,0001	0,047	0,000		0,114	0,295		0,021	0,034	
2. *Lac Supérieur*												
Calumet et Hecla	99,963	0,0272		0,009	0,000		0.000	0,004		*traces*		
Tamarac	99,741	0,1120			0,013		0.000	*traces*	0,000	0,600		
	99,862	0,0455		0,037	0,004		0,007			*traces*		
Quincy	99,844	0,0940			0,005		0,000	0,008	0,000	0,000		
Oscéola	99,898	0,0430		0,037	0,010		0,012			*traces*		
Oscéola	99,813	0,0480		0,033	0,088		0.008	0,002		0,000	0,010	
3. *Boléo* (presqu'île de Californie)	96,580	0,0192	*traces*	0,039	0,054	0.106	0,311 | 0,419	0,955		0,172	0.000	S = 0,826
	91,818	0,0190	*traces*	0.028	0,018	0,164	0,967	4,420	0,653	0.006	0,000	
	90,022			0,041	0,006		0,900 | 1,130	5,232	0 700	0,233	0 015	Mn = 0,124
4. *Etats-Unis*												
Electro Montana	99.835				0,010		0,007	0,004				
Arizona	99,731	0,0000			0,096		0,053	0,017		*traces*		
5. *Bolivie*												
Corocoro	99,842	0,0000			0,027		0,039	0,008		0,000		
6. *Australie méridionale*												
Wallaroo	99,610			0,002	0.074		0,236	0,000		0.000	0,040	
Cobar (Electro)	99,947			0,008	0,026		0,009	0,006		0,000	0,004	
7. *Japon*												
Sumitomo	99,806	0,0142	0,0004	0,009	0.020		0,046	0,006		0,000	0,003	
Furukawa	99,262	0,1002	*traces*	0,068	0,016							
Furukawa	98,996	0,1134	0,0002	0,022	0,018							
Kohusen	98,224	0,0624	0.0024	0,062	0,088							
Yokohama	99.671	0.0472	0,0003	0,041	0.076		0,047			0,050	0,000	
Kitagawa	99,371	0,0238	0,0004	0,077	0,052		0,066			0,018		
Hibira	98,856	0,0150	0,0016	0,032	*traces*		0,080	0,038		0 026	*traces*	
Mitsu-Bishi (électro)	99,983			0,000	0 012			*traces*		0,000	*traces*	
Segawa-Orokawa	98,589	0,0282	*traces*	0,072	0,030		0,020	0,038		0,043	*traces*	

Digitized by Google

par l'apparition de la coloration rouge due au sulfocyanure ferrique, mais par le retour, au moyen de nitrate d'argent titré, de cette coloration rouge à la coloration blanche du sulfocyanure d'argent. La netteté de ce dernier passage est, en effet, incomparablement plus grande.

On dissout donc l'argent dans 100 cm³ environ d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide nitrique ; on chauffe à l'ébullition après l'attaque pour éliminer toute vapeur nitreuse. La dissolution refroidie est additionnée de 5 cm³ d'alun de fer ammoniacal à 20 0/0 puis d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium jusqu'à coloration rouge. On ajoute ensuite une solution titrée de nitrate d'argent (à 2 gr. d'argent par litre) jusqu'à ce que la coloration rouge passe au rose puis *brusquement* au blanc. Les solutions titrées de sulfocyanure d'ammonium et de nitrate d'argent se correspondent exactement, de sorte qu'il suffit de retrancher du nombre de centimètres cubes de sulfocyanure versés, le nombre de centimètres cubes de nitrate d'argent versés et de multiplier par 2 cette différence pour avoir le poids de l'argent en milligrammes.

Dosage de l'or (à l'état métallique) (1). — 100 gr. de cuivre sont dissous dans 750 cm³ d'acide nitrique de densité 1, 2; après dissolution on fait bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses et on filtre. Le filtre qui contient tout l'or est séché, puis soumis à la coupellation avec

(1) D'après Riche.

Digitized by Google

du plomb et un petit morceau d'argent. Le bouton d'argent, obtenu par coupellation et qui contient tout l'or, est dissous dans de l'acide nitrique de densité 1,2. L'or resté insoluble est séché puis pesé.

Détails de l'opération. — Le filtre et son contenu sont déposés, avec un morceau d'argent de quelques centigrammes, sur une petite feuille de plomb pur, aussi mince que possible, ayant la forme d'un carré de 7 cm de côté environ, (les feuilles que nous employons ont été laminées et pèsent environ 20 grammes). On enveloppe le tout avec la petite feuille de plomb en formant un petit paquet aussi serré que possible (1). On porte celui-ci au moufle dans une coupelle déjà rouge. Après la coupellation, le petit bouton d'argent obtenu est placé dans un matras d'essayeur rempli au 1/5 par de l'acide nitrique pur (exempt de chlore) de densité 1,18. On chauffe lentement le matras légèrement incliné, jusqu'à ce que les vapeurs nitreuses aient été chassées par l'ébullition. On décante ensuite avec le plus grand soin le liquide clair ; on rajoute NO^3H (d = 1,28), on fait bouillir de nouveau et on décante ; puis on remplit le matras au tiers avec de l'eau et on décante de nouveau. On recommence le lavage s'il y a lieu ; enfin on remplit complètement le matras d'eau puis on le ret urne brusquement dans un petit creuset en terre dit *creuset à*

(1) Il est d'usage de brûler au préalable le filtre et de n'envelopper dans le plomb que le résidu de la combustion. Nous avons supprimé cette combustion qui entraîne de petites pertes en or.

Digitized by Google

recuire. Lorsque l'or est bien déposé dans le creuset, on relève le matras. L'eau qui reste dans le creuset, est décantée et celui-ci est porté au bord d'un moufle; lorsqu'il est bien sec, on l'introduit à l'intérieur du moufle où il est porté à la température du rouge sombre pendant quelques minutes. Après refroidissement l'or qui doit être bien jaune est versé sur le plateau d'une balance d'essayeur et pesé.

Alliages de cuivre

82. *Cuivre et zinc* (laitons). — L'attaque et l'analyse pour cuivre se font comme il est dit à propos du cuivre (**38**, 2°). Les impuretés qu'il suffit, en général, de doser sont, le fer, l'arsenic et le plomb; le plomb et le fer sont introduits souvent à dessein dans l'alliage.

Lorsque le laiton est pur d'arsenic, d'antimoine et de bismuth, on peut doser le plomb par électrolyse directe de sa solution nitrique (**35**, 1°) ; si non on dose le plomb comme il a été dit à propos du cuivre industriel (p. 137).

Le fer et l'arsenic se dosent comme il a été dit à propos du cuivre industriel (**81**).

83. *Cuivre-nickel et cuivre-nickel-zinc* (maillechorts). — Le cuivre est dosé par électrolyse (**38**); les eaux mères sont évaporées pour chasser NO^3H, précipitées, en solution sulfurique , par H^2S pour éliminer les impuretés, filtrées, débarrassées de H^2S, enfin électrolysées pour nickel, puis pour zinc (voir Cuivre industriel p. 139 et 140).

Digitized by Google

COMPOSITION

Mattes Cuivres de Cément et Cuivre natif	Cu	Ag	Au	As	Sb	Sn	Ni + Co	Fe	Zn	Pb	Bi	SiO^2	S	Mn
Matte Boléo	61,424	0,0070		0,014	0,012	0,018	0,286	13,344	0,284	0,000	0,015	0,286		
Matte Boléo	69,240	0,0100	0,0000	0,052	0,030	0,018	0,179 | 0,217	6,733		0 917	0,000	0,457	22,027	0,120
Matte Australienne	41,476	0,0415	0,0003	0,025						0,008				
Matte Australienne	56,699	0,1039	0,0002	0,107	0,040		0,290	13,748	3.260	2,105	0,013		21,787	
Cuivre de Cément	71,187			1,123	0,084	0,000	0,084			0.001	0,004			
	69,616			0,887	0.034		0,400	2.444		0,835				
	81,328	0,000		1,083	0,038		0.122	2,825		0,099				
	90,305	0,0579	0,000	0,189	0,104		0,172	0,657		0,480	0,104			
Minerai de Corocoro (cuivre natif)	93.708			0,032	0,040	0,047		0.201		0,000		4,500	Ca O = 0,392	0,010
	91.156			0.026	0.012		0,022			0,000	0,000			
	84,804	*traces*		0,000	0,004		0,029			0 000	0,012			
	81,257	0,0178		0,048	0,008		0,008			0,051	0,012			

Digitized by Google

84. Cuivre-étain, (bronzes). — Le cuivre est dosé par électrolyse (p. 80) ; les eaux mères sont évaporées pour chasser l'acide nitrique, l'étain est précipité par H^2S à l'état de sulfure et ce sulfure est traité par du sulfhydrate d'ammoniaque : on filtre l'insoluble et la partie filtrée est traitée suivant (*32*) : l'étain est dosé électrolytiquement.

85. Cuivre-étain-zinc (monnaies de billon, etc.). — On dose le cuivre et l'étain comme il vient d'être dit; le zinc se trouve dans les eaux mères provenant de la précipitation par H^2S; on le dose suivant (*19*, 2°).

Minerais et produits d'usine

86. Minerais silicatés et scories. — Ces minerais pulvérisés finement sont traités, dans une capsule de platine, par un mélange d'acide sulfurique étendu et d'acide fluorhydrique; on évapore (1) jusqu'à ce que les fumées blanches sulfuriques qui se produisent à la fin de l'opération aient disparu.

On reprend par 20 cm³ d'acide nitrique et de l'eau. Sans filtrer, on étend d'eau à 300 cm³ et on électrolyse pour le cuivre. Pour les impuretés métalliques, on opère comme il a été dit à propos de cuivre industriel (*81*).

87. Minerais oxydés, carbonatés et battitures.

---

(1) Le verre et l'émail des hottes étant attaqués par les vapeurs fluorhydriques, nous effectuons cette évaporation sous un grand entonnoir en plomb dont la douille est reliée à une trompe à eau qui aspire toutes les vapeurs.

Digitized by Google

— On attaque la matière, aussi bien pulvérisée que possible, par de l'eau régale et de l'acide sulfurique étendu, puis on évapore à sec, on reprend par 20 cm^3 d'acide nitrique, et une quantité d'eau suffisante. Sans filtrer, on étend à 300 cm^3 et on électrolyse comme pour un cuivre industriel (81).

88. Minerais sulfurés et mattes. — Nous décrirons l'analyse d'une *matte :*

Dosage du cuivre. — 5 grammes de matte, en poudre fine, sont attaqués dans un verre de Bohême de 550 cm^3 environ (diamètre inférieur 65 mm., hauteur 180 mm.), par 50 cm^3 d'eau régale riche en acide nitrique (3 vol. et demi d'acide nitrique et 1 vol. d'acide chlorhydrique). Après attaque on ajoute 5 cm^3 d'acide sulfurique, on évapore à sec; on reprend par de l'eau, puis on ajoute 2 cm^3 d'acide nitrique. On étend à 300 cm^3 et on électrolyse pour cuivre. Ce bain n'a reçu qu'une quantité très faible de NO^3H à cause de la grande quantité de fer présente qui tend à dissoudre le cuivre. D'autre part, en présence d'une quantité aussi faible de NO^3H, le plomb, s'il y en a, tend à se déposer avec le cuivre ; aussi, une fois le dépôt de cuivre achevé, doit-on, en général, redissoudre ce cuivre dans 10 cm^3 d'acide sulfurique, 20 cm^3 d'acide nitrique et la quantité d'eau suffisante, puis réélectrolyser le cuivre.

Dosage de l'argent. — 25 gr. de mattes en poudre fine sont attaqués par 150 cm^3 d'eau régale riche en acide nitrique (3 vol. et demi d'acide nitrique et 1 vol. d'acide chlorhydrique) et 30 cm^3 d'acide sulfurique. Après attaque, on évapore à sec, on reprend par un

Digitized by Google

mélange de 75 cm^3 d'eau, 20 cm^3 d'acide nitrique et 5 cm^3 d'acide chlorhydrique. On chauffe 5 à 6 heures jusqu'à ce que le précipité de chlorure d'argent soit bien rassemblé. On filtre le chlorure d'argent et on le traite d'après (*53*).

Dosage de l'or. — 50 grammes de mattes sont attaqués par un mélange de 215 cm^3 d'acide nitrique et 160 cm^3 d'eau. On chauffe pour terminer l'attaque, enfin on fait bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses. On filtre, on sèche, on coupelle dans des coupelles de 100 grammes, en présence de 90 grammes de plomb, et on dose l'or (voir Cuivre industriel, p. 145 et 146).

Dosage des autres métaux et impuretés métalliques. On les dose d'après ce qui a été dit à propos du cuivre industriel (*81*).

Digitized by Google

CHAPITRE VII

Antimoine

Antimoine industriel

89. Impuretés. — Plomb, bismuth, fer, cuivre, soufre, arsenic.

Dosage du plomb, du fer et du bismuth. — 5 grammes d'antimoine sont attaqués par HCl additionné d'aussi peu que possible de NO^3H. On ajoute un excès de NH^3 et on fait passer un courant de gaz H^2S jusqu'à ce que tout l'antimoine soit dissous. La solution est filtrée; elle laisse sur le filtre des sulfures de plomb, de fer et de bismuth ainsi que du sulfure de cuivre. Ce précipité de sulfures est lavé avec de l'eau, qui chasse la plus grande partie du AmSH, puis avec une solution de H^2S; on le redissout ensuite dans HCl bromé et chaud; la dissolution est complétée par un lavage à l'eau chaude. On chasse l'excès de brome par la chaleur et on fait passer un courant de gaz H^2S qui précipite le plomb, le bismuth et le cuivre avec la petite quantité d'antimoine qui les accompagne encore. Ce précipité est filtré, puis lavé avec une solution de H^2S.

Le fer, qui est resté en solution, est précipité à l'état d'hydrate par l'ammoniaque, après élimination de H^2S

Digitized by Google

par la chaleur et ébullition du liquide avec NO^3H. Ce fer est dosé volumétriquement (*26*), après avoir été débarrassé de toutes traces de nitrate par redissolution dans HCl et reprécipitation par NH^3. Le précipité des sulfures est dissous dans HCl bromé et chaud. (Cette dissolution est complétée par un lavage à l'eau chaude). Le brome est chassé par la chaleur. Le liquide est alors additionné d'un excès d'ammoniaque et d'un peu de CyK puis il est traversé par un courant de gaz H^2S qui ne précipite que le plomb et le bismuth ; grâce au CyK, en effet, le cuivre ne précipite pas. Cette formation de AmSH naissant est ce que nous avons trouvé de plus efficace pour l'obtention du plomb et du bismuth exempts d'antimoine. Les sulfures de plomb et de bismuth sont filtrés, lavés avec AmSH étendu, puis avec de l'eau pour chasser la majeure partie de ce sulfhydrate, puis avec une solution de H^2S. Ces sulfures sont convertis en sulfates par dissolution dans NO^3H bromé et évaporation avec SO^4H^2. Le sulfate de plomb est filtré en présence d'alcool et dosé électrolytiquement (*35*,2°). Dans la solution sulfurique, le bismuth est dosé électrolytiquement (*45*).

Dosage du cuivre et du soufre. — 5 grammes d'antimoine sont attaqués par NO^3H additionné d'assez de HCl pour tout dissoudre; on évapore à sec et on chasse complètement HCl par des évaporations répétées avec NO^3H. Enfin le produit sec est repris par de l'eau contenant quelques gouttes d'acide nitrique. On filtre, on lave avec de l'eau. Le liquide filtré est trouble; on l'ad-

Digitized by Google

ditionne d'ammoniaque jusqu'à formation puis redissolution du précipité d'antimoine; on ajoute ensuite un excès de NO^3H qui précipite l'antimoine. Le liquide est filtré ; cette fois il est clair, et on peut le précipiter par le nitrate de baryte pour avoir et doser le *soufre*.

Les eaux privées du soufre sont électrolysées pour *cuivre*.

Dosage de l'arsenic. — On sépare l'arsenic par distillation et on le dose volumétriquement (*41*). On prendra 1 gramme d'antimoine et 50 grammes de sulfate ferrique.

COMPOSITION

Variétés d'Antimoine	Cu	As	Fe	Pb	Bi	S	SiO^2
Antimoine d'Auvergne.	0,030	1.138	0,010	0,463			
Antimoine	0,000	0,646	0,089	0,017	0,058	0 121	0,028

Alliages d'Antimoine

90. Antimoine-Plomb (plombs durs : caractères d'imprimerie, plomb pour accumulateurs) (voir *78*).

91. Antimoine-Plomb-Etain (voir *80*).

92. Antimoine-Etain (voir *73*).

93. Antimoine-Etain-Plomb-Cuivre-Fer (métaux antifriction (voir *71*).

94. Antimoine-Etain-Cuivre (poterie d'étain) (voir *74*).

Digitized by Google

CHAPITRE VIII

Argent et Or

95. Il est d'usage, dans l'industrie, de séparer l'argent contenu dans les minerais sulfurés et dans les mattes par fusion de la matière, additionnée préalablement de litharge, avec des fondants appropriés et quelquefois du nitre: le soufre est ainsi oxydé et l'argent passe dans un culot de plomb qu'il ne reste plus qu'à coupeller. Cette méthode a pour elle l'avantage de la simplicité, mais est loin d'être parfaitement exacte, une petite quantité d'argent passant facilement dans les scories; la coupellation, d'autre part, entraînant toujours des pertes par volatilisation et dissolution du métal dans la coupelle. Il est vrai que ces erreurs peuvent être compensées jusqu'à un certain point par l'addition aux nombres trouvés d'un facteur constant trouvé expérimentalement; mais c'est là un procédé sur les inconvénients duquel il est inutile d'insister. La méthode par voie humide est beaucoup plus exacte.

96. Dosage de l'argent et de l'or dans le cuivre et les mattes de cuivre (voir pp. 142 ,144, 149 et 150).

Scories argentifères

97. Argent. — 20 grammes de scories finement pulvérisées sont attaqués, dans une capsule de platine, par 30 cm³ d'acide sulfurique au tiers (en volume) et un

Digitized by Google

grand excès d'une solution d'acide fluorhydrique. On évapore au bain de sable (1) jusqu'à disparition complète des vapeurs blanches sulfuriques. On reprend par un mélange de 40 cm³ d'acide nitrique et 160 cm³ d'eau, à chaud. Sans filtrer on dose volumétriquement par le sulfocyanure (*53*), si toutefois la quantité de cuivre présente est assez faible pour ne pas nuire, par sa coloration, au dosage volumétrique par le sulfocyanure. S'il y a trop de cuivre, on précipite l'argent par HCl, et le chlorure d'argent est traité suivant *(53)*.

L'or est dosé de la façon suivante. On fait un mélange intime de:

Scories pulvérisées	12g5
Litharge.....	50,0
Nitre	10,0
Bicarbonate de soude sec.....	25,0
Borax fondu pulvérisé	15,0

On introduit le mélange dans un creuset qui doit être rempli tout au plus jusqu'à la moitié de sa hauteur; on recouvre les matières de bicarbonate de soude sec.

On chauffe très lentement jusqu'à fusion tranquille; à ce moment on introduit en une seule fois un mélange de

(1) Le verre et l'émail des hottes étant attaqués par les vapeurs fluorhydriques, nous effectuons cette évaporation sous un grand entonnoir en plomb dont la douille est reliée à une trompe à eau qui aspire toutes les vapeurs.

Digitized by Google

20 grammes de litharge et de 0 gr. 4 de charbon afin de réunir au fond du creuset les parcelles de plomb métallique qui peuvent encore rester dans la scorie. On termine par un coup de feu de quelques minutes.

L'opération dure environ 3/4 d'heure. On laisse refroidir. On casse le creuset et on retire un culot de plomb qui pèse de 15 à 20 grammes et qui contient tout l'or.

Il ne faut jamais agiter les matières avec une lame de fer pendant l'opération si on ne veut pas s'exposer à avoir un culot de plomb riche en antimoine et en fer qui nuiraient à la coupellation (Rivot).

Enfin on coupelle en ajoutant de l'argent s'il y a lieu. Le bouton d'argent qui contient tout l'or est traité comme il a été dit à propos du cuivre industriel (p. 144).

Boues électrolytiques

98. L'analyse de ces boues offre un intérêt particulier; ces boues sont en effet un mélange très complexe, et leur analyse pourra servir de type à d'autres matières argentifères et aurifères.

Ces boues proviennent des cuves d'affinage électrolytique du cuivre; l'anode en se dissolvant a laissé un résidu insoluble, sous forme de *boues*, contenant de notables proportions d'or et d'argent. Ces boues contiennent, de plus, du sulfate de plomb et un peu de sulfure de plomb, du cuivre, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du sélénium, du tellure.

Digitized by Google

La richesse de ces boues en or et en argent leur donne une très grande valeur ainsi que le montrent les analyses qui suivent:

COMPOSITION

DÉSIGNATION DES ÉCHANTILLONS	Cu	Ag	Au
1	2,340	21,9432	0,1740
2	2,770	50,1745	0,2550
3	4,960	39,8210	0,2100

Jusqu'ici ces boues n'ont été appréciées que pour leurs teneurs en or, argent et cuivre.

Dosage de l'argent. — 5 grammes de boues sont attaqués par un mélange de 50 cm³ d'acide nitrique et 10 cm³ d'acide sulfurique. On ajoute un peu d'eau si la boue est riche en plomb. Cette attaque se fait dans un verre de Bohême. On évapore à sec au bain de sable et on reprend par un mélange de 40 cm³ d'acide nitrique et 160 cm³ d'eau à chaud. On laisse refroidir et, sans filtrer, on dose volumétriquement par le sulfocyanure *(53)*.

Dosage de l'or. — 5 grammes de boues sont enveloppés dans une feuille de plomb de 90 grammes, puis coupellés directement dans une coupelle de 100 gr., qui, au début, n'est chauffée qu'au rouge sombre pour éviter des projections. On obtient ainsi un bouton d'argent contenant tout l'or. Ce bouton est dissous dans de l'acide nitrique, et l'or est séparé comme il a été dit (cuivre industriel p. 144).

Digitized by Google

Dosage du cuivre. — Le liquide qui contient le précipité de sulfocyanure est additionné d'un excès de sulfocyanure d'ammoniaque pour précipiter tout l'argent. On filtre, on chauffe le liquide filtré avec 5 grammes de persulfate d'ammoniaque à l'ébullition pendant un quart d'heure pour décomposer le sulfocyanure. On ajoute 0 gr. 2 de fer à l'état de sulfate ferrique, puis de l'ammoniaque et on fait bouillir ; le précipité d'hydrates de fer et de plomb entraîne l'arsenic, l'antimoine et le bismuth.

On lave ce précipité avec de l'eau chaude; on le filtre, et comme il retient du cuivre, on le redissout dans de l'acide sulfurique étendu, on reprécipite par de l'ammoniaque, on filtre et on lave à l'eau chaude. Les eaux filtrées ammoniacales contiennent tout le cuivre et ont été, comme on vient de le voir, débarrassées des corps susceptibles de se déposer avec le cuivre sous l'influence du courant; ces eaux filtrées sont additionnées d'acide sulfurique jusqu'à neutralité, puis de 2 cm^3 d'acide nitrique.

On étend à 300 cm^3 et on électrolyse (I = 1 ampère).

Digitized by Google

CHAPITRE IX

Platine

Platine industriel et alliages Platine-Cuivre

99. Dosage du cuivre et du fer dans le platine industriel et les alliages platine-cuivre. — 1 gramme de platine est attaqué par un mélange d'acide nitrique (1 volume), d'acide chlorhydrique (3 volumes), d'acide sulfurique de d : 1,22 (4 volumes). Une fois l'attaque terminée, on ajoute un grand excès de soude afin de précipiter le cuivre et le fer et de laisser le platine en solution. On filtre le précipité, on le dissout dans HCl et on le reprécipite une seconde fois par un excès de soude. On répète cette opération une troisième fois pour enlever toute trace de platine au précipité. Celui-ci est enfin dissous dans HCl étendu; la solution est précipitée pour cuivre par H^2S. Le sulfure de cuivre est converti en sulfate puis électrolysé (*38*). Les eaux privées de cuivre sont chauffées pour permettre le départ de H^2S. On fait ensuite bouillir avec NO^3H pour peroxyder le fer. Celui-ci est enfin dosé par la méthode iodométrique *(26)*.

Digitized by Google

Essai des alliages de platine, d'or et d'argent

La méthode des essayeurs, pour analyser les alliages de platine, d'or et d'argent, laisse beaucoup à désirer si on ne tient pas compte de certaines causes d'erreur (solubilité de l'or dans les acides, surcharge de l'argent qui retient du plomb, etc.). — Nous avons repris cette méthode point par point en l'appliquant à des alliages faits au laboratoire avec des quantités connues et exactement pesées de platine, d'or et d'argent. Nous avons ainsi pu saisir les points faibles de la méthode et y apporter les correctifs nécessaires.

La méthode des essayeurs est — en gros —la suivante :

On coupelle l'alliage en présence de plomb, ce qui fournit un bouton dont le poids donne ..... Pt+Au+Ag

On coupelle une nouvelle prise de l'alliage en présence de plomb et d'argent. Le bouton ainsi obtenu, traité par SO^4H^2, laisse un résidu..... Pt+Au

La différence entre ces deux poids donne Ag

On coupelle, comme précédemment, en présence d'argent, une nouvelle prise de l'alliage et on traite le bouton par NO^6H ; la partie insoluble qui contient tout l'or et encore un peu de platine est recoupellée plusieurs fois avec de l'argent, puis retraitée chaque fois par NO^6H. Le poids du résidu donne Au

La différence entre les poids trouvés précédemment Pt+Au et Au donne..... Pt

Digitized by Google

Dosage de Pt + Au.

Nous avons inquarté dans la coupelle

1°	Pt.....	gr 0,09700	total gr 0,29680, avec 2,5 fois plus d'argent.
	Au.....	0,19980	
2°	Pt.....	0,09820	total 0,29780, avec 2,5 fois plus d'argent.
	Au.....	0,19960	
3°	Pt.....	0,00000	total gr 0,20000, avec 3 fois plus d'argent.
	Au.....	0,20000	
4°	Pt.....	0,00000	total 0,20010, avec 3 fois plus d'argent.
	Au.....	0,20010	

Le départ de l'argent a été fait par deux traitements successifs avec SO^4H^2 conc.

Nous retrouvons :

		gr			gr
1°	Pt+Au.....	0,29600	3°	Au.....	0,19980
2°	Pt+Au.....	0,29770	4°	Au.....	0,19960

Les métaux ainsi retrouvés ne contenaient pas traces d'argent (1).

Les pertes en Pt+Au ont donc été pour les essais 1°, 2° 3° et 4°, de 0^{mgr}, 8, 0^{mgr}, 1, 0^{mgr}, 2 et 0^{mgr}, 5, c'est-à-dire *très faibles*.

Dosage de Au.

Nous avons inquarté dans la coupelle avec 2,5 fois plus d'argent que le poids de l'alliage :

		gr			gr
1°	Pt.....	0,09000	3°	Pt.....	0,08990
	Au.....	0,20000		Au.....	0,20027
2°	Pt.....	0,09000	4°	Pt.....	0,08900
	Au.....	0,20000		Au.....	0,20147

(1) Mais en inquartant avec plus d'argent que 2,5 et 3 parties, on risque de laisser de l'argent dans Pt+Au : c'est ainsi que, avec 8 parties d'argent, nous avons laissé dans les alliages 1° et 2° : 2^{mgr},9 et 2^{mgr},4 d'argent.

Digitized by Google

Le départ de Pt a été fait d'abord avec 20 cm³ d'ac. nitrique à 20° B, puis avec 30 cm³ environ d'ac. nitrique à 32° B. L'or obtenu contenait encore du platine ; on l'a inquarté avec 3 p. d'argent et on a fait un départ identique au précédent.

Nous retrouvons :

	gr		gr
1° Au.....	0,19895	3° Au.....	0,19790
Au.....	0,19740	4° Au.....	0,19950

Les pertes en or sont donc de :

1° $1^{mgr},05$; 2° $2^{mgr},60$; 3° $2^{mgr},37$; 4° $1^{mgr},97$.

Moyenne des pertes..... 2 milligr.

En répétant les inquartations avec 3 parties d'argent et les traitements aux acides nitriques, nous avons perdu chaque fois de l'or. Les moyennes des pertes ont été successivement de $1^{mgr},99$, $1^{mgr},40$, $0^{mgr},60$ et $0^{mgr},50$.

En conséquence : l'or — après avoir été purifié par deux départs — devra être majoré de 2 mgr., pour les conditions où nous nous sommes placés.

Les boutons doivent être laminés à 1/10 de mm. au moins — c'est ce qui a été fait — avant d'être traités par NO^3H sous peine de laisser du platine avec l'or. Des essais que nous ne figurons pas ici et où le laminage n'a pas été poussé à 1/10 de mm. ont accusé la présence de platine.

Dosage de Ag.

Les essais par voie sèche, comme le dit Riche (Riche et Gelis : *Art de l'essayeur)*, donnent un titre Ag + Pt + Au trop fort à cause du plomb retenu par le bouton à la coupellation. L'Ag, qui s'obtient par différence entre les poids Ag + Pt + Au et Pt + Au, est donc

Digitized by Google

trop fort. Aussi, faut-il, comme la recommande Riche *(loc. cit.)*, doser l'argent par voie humide. C'est ce que nous avons fait avec succès en opérant de la façon suivante :

L'alliage, en poudre fine ou réduit par laminage à l'état de feuille mince, est attaqué à chaud par de l'eau régale composée de 1 volume d'acide nitrique et 5 volumes d'acide chlorhydrique. Ce mélange dissout complètement l'alliage y compris l'argent (1). Quand l'attaque est terminée, on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend par NO^3H et on évapore à sec ; cette opération doit être faite deux fois pour éliminer HCl. On reprend ensuite par 2 cm^3 d'acide nitrique, 2 gouttes de HCl, qnelques centimètres cubes d'eau et on fait bouillir ; ce mélange doit dissoudre — au moins en grande partie — la petite quantité d'or devenue métallique. On étend à 100 cm^3 environ et on fait bouillir de nouveau. Le chlorure d'argent, qui est ainsi bien rassemblé, est filtré, puis lavé avec de l'eau. On dissout enfin AgCl dans 30 cm^3 de CyK à 20 % et on étend à 150 cm^3. On électrolyse l'argent ($I = 0,1$ ampère). L'argent déposé est dissous dans NO^3H étendu, puis dosé volumétriquement au sulfocyanure (2).

---

(1) C'est du moins ce qui s'est produit avec les alliages que nous avons expérimentés (*a* et *b*). Si, avec des alliages plus riches en argent, une partie de ce métal restait à l'état de AgCl insoluble, l'analyse serait tout aussi exacte.

(2) Après avoir versé le sulfocyanure en petit excès, on ajoutera goutte à goutte du nitrate d'argent titré jusqu'à ce que le liquide rose devienne de nouveau blanc ; ce passage est, en effet, beaucoup plus sensible que le passage inverse.

Digitized by Google

Cette méthode a été essayée sur les alliages suivants *(a* et *b)* préparés en fondant ensemble dans un courant d'hydrogène les métaux préalablement pesés.

		gr	
a.	Ag.....	0,33415	1° 1/4 de cet alliage corresp. à 0,0835 de Ag a donné 0,0830.
	Pt.....	0,35005	
	Au.....	0,83010	2° 1/4 de cet alliage, corresp. à 0,0835 de Ag, a donné 0,0847.
	Cu.....	0,30010	
	Pb.....	0,19990	
		gr	
b.	Ag.....	0,33800	1/4 de cet alliage, corresp. à 0,0834 de Ag, a donné 0,0835.
	Pt.....	0,34985	
	Au.....	0,82985	
	Cu.....	0,48490	
	Pb.....	0,00000	

Conclusion. — La méthode des essayeurs —appliquée sans corrections — donne, pour les alliages de platine, d'argent et d'or :

1° *Une teneur en or trop faible ;*

2° *Une teneur en platine + or sensiblement exacte ;*

3° *Une teneur en platine trop forte* (puisque Pt s'obtient par différence entre Pt + Au et Au, lequel est trop faible) ;

4° *Une teneur en argent trop forte.*

On pourra appliquer néanmoins — pour les alliages de platine, d'or et d'argent — la méthode des essayeurs au platine et à l'or, à condition d'ajouter au poids trouvé pour l'or un facteur expérimental, qui est de 2 mgr. pour les conditions où nous nous sommes placés.

L'argent sera dosé par voie humide et électrolytique, comme il a été dit plus haut.

APPENDICE. — Les causes d'erreur que nous signalions dans la méthode des essayeurs sont mises en évi-

Digitized by Google

dence par les analyses suivantes qui ont été faites, sur deux lingots de *platine-or-argent-plomb-cuivre*, par des essayeurs d'une part, et par nous d'autre part.

On voit que, conformément à la conclusion qui précède :

1° Les teneurs en or sont toutes inférieures aux nôtres.

2° Les teneurs en platine sont toutes — à l'exception d'une seule — supérieures aux nôtres.

3° Les teneurs en argent sont toutes supérieures aux nôtres.

Chaque teneur a été faite au moins deux fois, par chacun des chimistes, sur deux parties différentes du lingot : lorsque deux teneurs sont indiquées pour un même élément, ce sont les teneurs extrêmes trouvées sur différentes parties du lingot ; lorsqu'une seule teneur est indiquée pour un seul élément, c'est que les teneurs trouvées, pour cet élément, sur différentes parties du lingot, sont identiques.

Premier lingot

	Au.	Pt.	Ag.
1er essayeur	40.82-41.82 %	17.50-18.70%	19.0-20.0%
2e —	40.90-41.56	17.80-18.60	19.10
3e —	41.20	18.20-19.00	17.80
Hollard et Bertiaux	**41.59**	**17.15-17.67**	**16.67**

Deuxième lingot.

1er essayeur.....	34.98	17.00	21.50
2e —	35.05	17.40	21.70
Hollard et Bertiaux..	**35.70**	**17.09**	**18.07**

Digitized by Google

Digitized by Google

QUATRIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Manganèse

I. — Manganèse seul (voir 17)

Quantités pesées comptées en Mn^3O^4	Dépôts calcinés (Mn^3O^4)	Quantités pesées comptées en Mn^3O^4	Dépôts calcinés (Mn^3O^4)
gr			
0,0689	0,0691	0,3447	0,3418
0,1379	0,1371	0,3447	0,3460
0,2068	0,2076	0,6894	0,6870
0,2758	0,2809	0,6894	0,6820

II. — Séparation du manganèse d'avec le fer (voir 17)

Quantités pesées		Dépôts	Quantités pesées		Dépôts
	gr			gr	
Fe	0,1179	0,1184	Fe	0,1179	0,1196
Mn^3O^4	0,3447	0,3447	Mn^3O^4	0,3447	
Fe	0,1769	0,1783	Fe	0,1769	0,1779
Mn^3O^4	0,2758		Mn^3O^4	0,2758	
Fe	0,2358	0,2374	Fe	0,2358	0,2384
Mn^3O^4	0,2068	0,2040	Mn^3O^4	0,2068	0,2054
Fe	0,2948	0,2959	Fe	0,2948	0,2978
Mn^3O^4	0,1379	0,1374	Mn^3O^4	0,1379	0,1384
Fe	0,2948	0,2935	Fe	0,5895	
Mn^3O^4	0,0000		Mn^3O^4	0,0689	0,0727

Digitized by Google

Zinc

1° *Sulfate de zinc additionné de sulfite de soude, de cyanure de potassium et de soude* (voir *19* 1°).

Dosage du zinc en présence de fer et d'aluminium.

Quantités pesées			Zinc trouvé	Quantités pesées			Zinc trouvé
	gr		gr		gr		gr
Zn	0,2500		0,2515	Zn	0.2500		0,2524
Fe	0,1	accompagné de	0,0029 de Fe (1)	Fe	0,1	accompagné de	0,0018 de Fe
Zn	0,2500		0,2522	Zn	0,2500		0,2536
Fe	0,5	»	0,0064 de Fe	Fe	0,5	»	0,0016 de Fe
Zn	0,2500		0,2540	Zn	0,2500		0,2525
Fe	1 gr.	»	0,0042 de Fe	Fe	1 gr.	»	0,0027 de Fe
Zn	0,2500		0,2522	Zn	0,2500		0,2503
Fe	0,5	»	0,0046 de Fe	Al	1 gr.	»	0,0047 de Fe
Al	0,5						

La quantité de CyK (à 20 °/₀) employée a toujours été de 40 cm³ sauf lorsqu'il y avait 1 gr. de fer auquel cas on a employé 60 cm³ de CyK.

2° *Sulfate de Zinc additionné de sulfate d'ammoniaque, de citrate et de sulfate de soude, avec excès d'acide citrique* (voir p. 54).

Quantités pesées (2)	Zinc trouvé
0 gr. 1996	0 gr. 1992
0 gr. 1996	0 gr. 1996
1 gr. 9954	2 gr. 0018
1 gr. 9956	2 gr. 0020

(voir aussi les mêmes expériences faites en présence de *sulfate de magnésie* (p. 171, 1°)

(1) C'est-à-dire que le dépôt pèse 0 gr. 2515 + 0 gr. 0029 ; ce chiffre de 0 gr. 0029 qui représente le fer entraîné a été obtenu avec une liqueur titrée de permanganate de potasse.

(2) Ces poids représentent le zinc pur. On a défalqué les impuretés.

Digitized by Google

Cadmium

Solution fortement acide avec emploi d'une cathode cadmiée. (Voir *21*, 2°)

Le cadmium employé dans les essais figurés à la colonne de gauche contenait : Pb = 0,245 % ; Fe = 0,193 % ; Zn = 0,000 %. Le cadmium employé dans les essais de la colonne de droite contenait Pb = 0,007 % ; Fe = 0,005 % ; Zn = 0,060 %. On n'a pas tenu compte de ces impuretés dans les colonnes *quantités pesées*. Le plomb, qui est insoluble, a toujours été éliminé par filtration avant l'électrolyse. Le fer employé dans ces essais était à l'état de sulfate ferrique.

Quantités pesées	gr.	Cadmium déposé sur platine	Quantités pesées	gr.	Cadmium déposé sur platine cadmié (1)
Cd	0,1000	0,1006	Cd	0,0020	0,0025
Zn	2		Zn	1	
Cd	0,2500	0,2506	Cd	0,0030	0,0036
Zn	1		Zn	1	
Cd	0,2500	0,2524	Cd	0,0050	0,0052
Zn	2	accompagné de 0,0006 de Fe (2)	Zn	1	
Fe	0,25		Cd	0,2485	0,2520
Cd	0,1000	0,1003	Zn	1	
Zn	0,0000	» 0.0007 de Fe	Cd	0,0994	0,1013
Fe	0,25		Zn	1	
Cd	0,1000	0,1010	Cd	0,2485	0,2499
Zn	1	» 0,0004 de Fe	Zn	1	accompagné de 0,0004 de Fe
Fe	0,25		Fe	0,25	
Cd	0,2500	0,2516	Cd	0,2485	0,2515
Zn	1	» 0,0016 de Fe	Zn	1,0000	» 0,0004 de Fe
Fe	0,25		Fe	0,25	
Cd	0,1000	0,1013	Cd	0,0994	0,0982
Zn	2	» 0,0015 de Fe	Zn	0,0000	» 0,0002 de Fe
Fe	0,25		Fe	0,25	

(1) Le cadmiage a été effectué en solution de CyK (p. 57, *d*).

(2) C'est-à-dire que le dépôt pèse 0,2524 + 0,0006 ; ce chiffre de 0,0006 qui représente le fer entraîné a été obtenu avec une liqueur titrée de permanganate de potasse.

Digitized by Google

Fer

Nature de l'électrolyte : sulfate de fer, citrate d'ammoniaque et sulfite d'ammoniaque (voir 24).

Quantités pesées		Fe trouvé	Quantités pesées		Fe trouvé
Al	1,0000	»	Al	0,2500	»
Fe	0,1993	0,1977	Fe	0,0997	0,1007
Al	1	»	Al	0,2500	»
Fe	0,0498	0,0493	Fe	0,0997	0,0994
Al	0,5000	»	Al	0,2500	»
Fe	0,0997	0,0961	Fe	0,0498	0,0508
Al	0,5000	»	Al	0,1000	»
Fe	0,0997	0,0994	Fe	0,1993	0,1971
Al	0,2500	»			
Fe	0,1993	0,1974			

Dans tous ces essais, on a tenu compte de la proportion de Fe (0, 1 %.) contenu dans l'aluminium.

Nickel

I. — Nickel seul

Electrolyte : sulfate de nickel, sulfate d'ammoniaque avec excès d'ammoniaque (voir 28 1°)

Quantités pesées	Ni déposé
gr	gr
0,2545	0,2556
0,2545	0,2558
0,5090	0,5098
1,0180	1,0222

Digitized by Google

II. — Séparation du nickel d'avec le zinc

1° *Solution de sulfate ammoniacal, de sulfite d'ammoniaque et de sulfate de magnésie.* (voir **31**, 1°).

Quantités pesées		Ni et Zn déposés	Quantités pesées		Ni et Zn déposés
	gr			gr	
Ni	0,2552	0,2564	Ni	0,2552	0,2578
Zn	0,2500	0,2522	Zn	1	»
Ni	0,2552	0,2558	Ni	0,2552	0,2543
Zn	1,0000		Zn	0,0000	»
Ni	0,2552	0,2574	Ni	0,2078	0,2113
Zn	0,0000		Zn	0,1001	0,1010
Ni	0,2552	0,2568	Ni	0,2078	0,2102
Zn	0,2500	0,2495	Zn	0,1006	0,1030

2° *Solution ammoniacale de nitrites* (voir **31**, 3°).

	Quantités pesées	Ni déposé
	gr	gr
Ni	0,2552	0,2547
Zn	0,2500	»
Ni	0,2552	0,2530
Zn	1,0000	»
Ni	0,2552	0,2536
Zn	0,0000	»
Ni	0,2552	0,2544
Zn	0,2500	»
Ni	0,2552	0,2547
Zn	1,0000	»

Digitized by Google

3° Application de la théorie des piles (voir p. *67,* 2e méthode).

	Quantités pesées	Ni déposé
1	Ni..... 0,2000	0,2026
	Zn..... 1	
2	Ni..... 0,2000	0,1995
	Zn..... 0,5	
3	Ni..... 0,2500	0,2499
	Zn..... 1	
4	Ni..... 0,2500	0,2525
	Zn..... 1	
5	Ni..... 0,5000	0,4989
	Zn..... 0,0000	»
6	Ni..... 0,4500	0,4506
	Zn..... 1	»
7	Ni..... 0,5000	0,5048 contenant un peu de zinc
	Zn..... 1	»
8	Ni..... 0,0500	0,0524
	Zn..... 1	

III. — Séparation du nickel d'avec l'aluminium (voir *30.*)

	Quantités pesées	Ni déposé					
Al.....	0,5000						
Ni.....	0,1207	0,1210	accompagné de	0,0022	de Fe (1)	impureté de l'aluminium.	
Al.....	1,0000						
Ni.....	0,1811	0,1780	»	0,0043	»	»	
Al.....	0,1000						
Ni.....	0,2414	0,2417	»	0,0004	»	»	
Al.....	1,0000						
Ni.....	0,3017	0,2987	»	0,0043	»	»	

Etain

Solution de chlorure d'étain dans l'acide chlorhydrique additionnée d'oxalate d'ammoniaque. (v. p. 69).

Quantités pesées	Sn déposé	Quantités pesées	Sn déposé
0,5000	0,5000	1,0000	0,9996
0,5000	0,5009	1,0000	0,9990

(1) C'est-à-dire que le dépôt pesait 0 gr. 1210 + 0 gr. 0022 soit 0 gr. 1232.

Digitized by Google

Plomb

Calcul du facteur analytique (voir *36*).

1°) Solution de nitrate de plomb. (voir **35**, 1°).

a, de 0 à 1 gr. de plomb.

Plomb pesé	Facteurs $\left(\frac{\text{plomb}}{\text{peroxyde de plomb}}\right)$	Plomb pesé	Facteurs $\left(\frac{\text{plomb}}{\text{peroxyde de plomb}}\right)$
0,0103	0,8483	0,1006	0,8532
0,0301	0,8551	0,2005	0,8543
0,0500	0,8532	0,5001	0,8533
0,0698	0,8477	1,0004	0,8555

La moyenne de ces facteurs est 0,853

b) 1 g. 5 de plomb.

Plomb pesé	Facteurs $\left(\frac{\text{plomb}}{\text{peroxyde de plomb}}\right)$	
1,4996	0,8565	Moyenne : 0,857.
1,4989	0,8567	
1,4994	0,8565	

2°) Solution de sulfate de plomb. (voir p. **72**, 2°).

Plomb pesé	Facteurs $\left(\frac{\text{plomb}}{\text{peroxyde de plomb}}\right)$	
0,1002	0,8579	Moyenne : 0,853
0,2999	0,8549	
0,5001	0,8507	
0,9996	0,8485	

Digitized by Google

Alliages plomb-étain (1) (voir p. 75).

	Quantités pesées gr	Peroxyde déposé		Pb correspondant	Pb entraîné par l'oxyde d'étain (2)
Pb	0,2012	0,2357 × 0,853	=	0,2010	0,0000
Sn	1.				
Pb	0,1013	0,1186 × 0,853	=	0,1012	0,0004
Sn	1.				
Pb	0,1013	0,1181 × 0,853	=	0,1007	0,0010
Sn	1.				
Pb	0,0509	0,0587 × 0,853	=	0,0501	0,0001
Sn	1.				

Cuivre

Solution de sulfate de cuivre dans un excès d'acides sulfurique et nitrique. (voir p. 79, 2°)

Le cuivre qui a servi à faire les essais suivants est du cuivre électrolytique que nous avons purifié par fusion dans un courant d'hydrogène ; ce courant d'hydrogène a été suivi d'un courant de CO^2 destiné à chasser l'hydrogène absorbé par le cuivre.

Quantités pesées gr	Cu déposé	Quantités pesées	Cu déposé
10,0000	9,9997	4,9990	5,0006
10,0000	9,9952	5,0008	5,0011
10,0001	10,0011	4,9984	4,9987
9,9964	9,9975	0,9994	1,0016

(1) L'étain employé dans ces essais contenait 1 milligramme de plomb par gramme d'étain ; ce milligr. est compris dans les chiffres qui représentent la quantité de plomb pesée.

(2) Pour doser ce reste de plomb, on a opéré de la façon suivante : Après avoir retiré l'anode recouverte de peroxyde de plomb, on a remué énergiquement le dépôt d'oxyde d'étain au sein du liquide, puis on a laissé reposer à chaud et on a remis les électrodes dans le liquide.

Digitized by Google

Bismuth

1° Sulfate de bismuth dans de l'acide sulfurique. (voir **45**, 2°).

Quantités pesées	Bi déposé
gr	
Bi = 0,1000	0,1002
Bi = 0,1000	0,1007
Bi = 0,0500	0,0508
Bi = 0,0500	0,0502
Bi = 0,0500	0,0497

Les essais suivants de séparation de bismuth et de plomb ont été faits en présence de 35 cm³ d'alcool absolu. (voir **46**).

Quantités pesées	Bi déposé	Quantités pesées	Bi déposé
gr			
Bi 0,0500 Pb 0,1	0,0512	Bi 0,0500 Pb 0,1	0,0508
Bi 0,0500 Pb 1.	0,0518	Bi 0,0500 Pb 1.	0,0477
Bi 0,0500 Pb 5.	0,0516	Bi 0,0500 Pb 5.	0,0505

2°) Pyrophosphate de bismuth dans l'acide sulfurique. (voir **44**).

Dans les essais suivants le bismuth (dont le poids est indiqué dans la colonne *quantités pesées)* a été précipité par 10 cm³ d'acide phosphorique (à 60°B) d'une solution sulfurique étendue à 300 cm³. Cette solution a été obtenue en évaporant une solution nitrique de bismuth avec 7 cm³ d'acide sulfurique jusqu'à obtention de fumées blanches abondantes.

Digitized by Google

— En prenant moins de 7 cm^3 d'acide sulfurique, le sulfate de bismuth ne se redissoudrait pas complètement. — On a étendu avec de l'eau pour les deux premiers essais et avec de l'eau tenant SO^4Cu pour les deux autres. Le phosphate de bismuth précipité en présence de cuivre a été lavé, suivant (*48*), d'abord avec de l'acide phosphorique étendu, puis avec du sulfhydrate d'ammoniaque et du cyanure de potassium étendus.

Quantités pesées	Bi déposé	Quantités pesées	Bi déposé		
gr	gr	gr	gr		gr
Bi 0,1000	0.1006	Bi 0,1000 Cu 10 (à l'état de sulfate)	0,0992	accompagné de	0,0020 de cuivre (1)
Bi 0,1000	0,1010	Bi 0,1000 Cu 10 (à l'état de sulfate)	0,0992	accompagné de	0,0020 de cuivre (1)

Antimoine

Electrolyte : Mélange de sulfhydrate de sodium et de cyanure de potassium (voir *49*).

L'antimoine utilisé dans les essais contenait 0,681 % d'As ; il faudra donc tenir compte de cette teneur dans la colonne des quantités pesées si l'on veut avoir les quantités tout à fait exactes.

(1) C'est-à-dire que le dépôt pèse 0 gr. 0992 + 0 gr. 0020 ; ce chiffre de 0 gr. 0020, qui représente le cuivre entraîné, a été obtenu par colorimétrie.

Digitized by Google

Quantités pesées	Quantités trouvées	Quantités pesées	Quantités trouvées
gr	gr	gr	gr
Sb = 0,2500	0,2534	Sb = 0,1000 Cu = 0,05 Sn = 5.	0,1005
Sb = 0,2500	0,2528		
Sb = 0,1000 Sn = 5.	0,1006	Sb = 0,1000 Cu = 0,05 Sn = 5.	0,1002
Sb = 0,1000 Sn = 5.	0,1023		
Sb = 0,2000 Sn = 5.	0,2052	Sb = 0,2500 Cu = 0,05 Sn = 5.	0,2526
Sb = 0,1000 Sn = 5.	0,1038	Sb = 0,1000 Sn = 5.	0,1038

Dans ces essais, l'antimoine, l'étain et le cuivre ont été attaqués et traités exactement comme il a été dit (p. 122) à propos du dosage de l'antimoine dans l'*étain industriel*.

Arsenic et Antimoine séparés d'avec les métaux par distillation et électrolyse. (41 et 51)

La colonne *quantités pesées* comprend les quantités réelles de Sb introduites, c'est-à-dire les poids de Sb diminués de 0, 681 % de As y contenu — Le cuivre employé était exempt de Sb. Le plomb contenait 0,016 % de Sb ; on en a tenu compte dans les colonnes *quantités pesées*. Les colonnes *quantités pesées* comprennent également les quantités réelles d'arsenic.

Digitized by Google

Quantités pesées	As et Sb retrouvés	Quantités pesées	As et Sb retrouvés
gr		gr	
Sb 0,1986 As 0,0505 Cu 5.	Sb 0,1988 As 0,0506	Sb 0,1986 As 0,1000 (1) Cu 5.	Sb 0,1983 As 0,0991
Sb 0,1986 As 0,0505 Cu 5.	Sb 0,1989 As 0,0503	Sb 0,1994 As 0,0500 Pb 5.	Sb 0,2002 As 0.0499
Sb 0,1986 As 0,0505 Cu 5.	Sb 0,1982 As 0,0501	Sb 0,1994 As 0,0500 Pb 5.	Sb 0,2002 As 0.0499
Sb 0,1986 As 0,1000 (1) Cu 5.	Sb 0,1996 As 0.0994	Sb 0,1994 As 0,1000 Pb 5.	Sb 0,2002 As 0,0996

Argent

Dans chacun des essais suivants l'attaque des quantités pesées a été faite avec 190 cm³ d'acide nitrique (d = 1.2) ; une fois la dissolution achevée on a précipité l'argent avec 1 cm³ d'acide chlorhydrique. L'électrolyse et le dosage ont été effectués suivant les indications de la page *99*.

Quantités pesées	Argent retrouvé
gr	gr
Ag 0,1003 Cu 25.	0,1004
Ag 0,2001 Cu 25.	0,1996
Ag 0,1005	0,0996
Ag 0,2003	0,1994

(1) On a ajouté, avant la distillation de l'arsenic, 10 gr. de sulfate ferreux.

Digitized by Google

NOTE I

PRÉSENCE DE SELS COMPLEXES D'HYDROGÈNE DÉMONTRÉE PAR LES CONDUCTIVITÉS

Nous avons montré (p. 22) que le sulfate de magnésie en solution ammoniacale et que le sulfate de soude en solution sulfurique et citrique paraissent relever la tension de polarisation de l'hydrogène. Nous avons pu vérifier cette hypothèse par la mesure des conductivités (conductibilités spécifiques) de ces sels :

Si dans chacun de ces mélanges, en effet, les électrolytes n'ont aucune action l'un sur l'autre, la conductivité du mélange doit être égale à la somme des conductivités des électrolytes constituant le mélange, chaque électrolyte possédant le même volume que le mélange.

Or voici les conductivités que nous avons trouvées avec le pont de Kohlrausch (téléphone) :

1° Pour le mélange : Ammoniaque, sulfate d'ammoniaque — Sulfate de magnésie : 0,0518
Pour ammoniaque, sulfate d'ammoniaque : 0,0528
Pour le sulfate de magnésie : 0,0092

La somme de ces deux dernières conductivités (0,0620) est donc supérieure à la conductivité (0,0518) du mélange. Nous en concluons *qu'il y a eu formation de sel complexe.*

2° Pour le mélange : Acide sulfurique — Sulfate de soude : 0,111
Pour l'acide sulfurique : 0,124
Pour le sulfate de soude : 0,030

La somme de ces deux dernières conductivités (0,154) est très supérieure à la conductivité (0,111) du mélange : *il s'est formé un sel complexe* (1).

3° Pour le mélange : Acide citrique. — Sulfate de soude : 0,0297
Pour l'acide citrique : 0,0014
Pour le sulfate de soude : 0,0300

---

(1) Il est possible que l'addition de sulfate de soude à l'acide sulfurique produise un changement d'équilibre entre les ions et la partie dissociée — ces deux électrolytes ayant un ion commun (Voir Hollard — *Théorie des Ions et Electrolyse :* p. 141). Mais comme l'acide sulfurique est un acide fort, ce changement d'équilibre serait trop faible pour expliquer la grande différence qu'il y a entre la conductivité du mélange et la somme des conductivités des électrolytes.

Digitized by Google

La somme de ces deux dernières conductivités (0,0314) dépasse la première (0,0297) : *il y a*, ici encore, *un sel complexe*.

La proportion du complexe est surtout forte dans les mélanges 1° et 2° ; car l'addition du sulfate de magnésie d'une part et l'addition du sulfate de soude d'autre part, loin d'augmenter les conductivités de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique, abaissent au contraire ces conductivités.

Chaque électrolyte mesurait séparément le même volume que le mélange correspondant.

Les proportions de ces différents électrolytes étaient les mêmes que celles employées dans les analyses, c'est-à-dire que le même volume de 300 cm³ contenait :

Pour 1° 5 gr. de SO^4Mg, $7H^2O$, 25 cm³ d'ammoniaque à 22°B et 10 gr. de sulfate d'ammoniaque.

Pour 2° : 8g86 de SO^4Na^2 (ce qui correspond à 2 gr. 5 de NaOH) et 5 cm³ de SO^4H^2.

Pour 3° : 8 gr. 86 de SO^4Na^2 et 2 gr. d'acide citrique.

Les températures des solutions (2° et 3°) étaient respectivement de 23° et de 22°. La température de la solution (1°) était de 35° ; nous n'avons pas cru devoir dépasser 35° à cause de la volatilisation possible de l'ammoniaque.

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE

PAGES

ALUMINIUM industriel 102
Sa séparation d'avec le fer 59, 60, 63
— — — — — — le nickel et le cobalt 63, 64
— — — — — — le zinc 53
Alliages *d'aluminium* 106

ANTIMOINE 92
Sa séparation d'avec le cuivre 94
— — — — — — l'étain 94
— — — — — — les autres métaux par distillation et électrolyse 96
Sa séparation d'avec les autres métaux par entraînemont avec les hydrates de fer et de plomb 98
Antimoine industriel 151
Alliages d'antimoine 153

ARGENT 98
Métaux et minerais *argentifères* 154
Scories *argentifères* 154
Boues électrolytiques *argentifères* 156
Alliages : argent — or — platine 160

ARSENIC 84

BISMUTH 88
Sa séparation d'avec le plomb 90, 91
— — — — — — l'étain 91
— — — — — — le cuivre 92

CADMIUM 55
Sa séparation d'avec le zinc 58
— — — — — — le fer 58

CATHODE. Influence de sa nature sur la séparation les métaux 34

Digitized by Google

PAGES

CLASSIFICATION DES MÉTAUX 33

COBALT (Voir nickel) 61

CONDUCTIVITÉS (démonstration de la présence de sels complexes par la mesure des) 180

COMPLEXES (Sels) 22, 29, 180

CUIVRE 46
Sa séparation d'avec les autres métaux 80, 83
— — — — — — le platine 159
Cuivre industriel 134
Alliages de *cuivre* 146
Minerais de *cuivre* et produits d'usine 148

DENSITÉ DU COURANT 15

DISTRIBUTION DU COURANT 39

Les ELECTRODES 7

ETAIN 68
Sa séparation d'avec l'arsenic 70
— — — — — — le bismuth 91
Etain industriel 129
Alliages *d'étain* 123

FER 58
Sa séparation d'avec l'aluminium 59, 60, 63
— — — — — — le zinc 51-53
— — — — — — le nickel et le cobalt 63
— — — — — — le cadmium 58
Méthode iodométrique 60

GALÈNE 131

INTENSITÉ DU COURANT 13

MANGANÈSE 46
Sa séparation d'avec le fer 47

MATTES DE CUIVRE 149

NICKEL 61
Sa séparation d'avec l'aluminium 63, 64
— — — — — — le fer 63
— — — — — — le zinc 64
Nickel industriel 110
Alliages de *nickel* 118

Digitized by Google

PAGES

OR 100, 154
Scories *aurifères* 154
Boues *aurifères* 156
Alliages : *Or* — platine — argent 160

PLATINE 100
Platine industriel 159
Alliages : *Platine*-cuivre 159
Alliages : *Platine*-or-argent 160

Plomb 40
Influence des éléments étrangers 74
Sa séparation d'avec le bismuth 90, 91
Plomb industriel 126
Galène 131
Alliages de *plomb* 133

PRATIQUE de l'électrolyse 43

PRINCIPES de l'Analyse électrolytique 7

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 169

SÉPARATIONS DES MÉTAUX (méthode générale de) 38

TENSION ÉLECTRIQUE 16

TENSION DE POLARISATION 16

ZINC 50
Sa séparation d'avec l'aluminium 53
— — — — — — le cadmium 58
— — — — — — le fer 51-53
— — — — — — le nickel et le cobalt 64
Zinc industriel 107
Alliages de *Zinc* 109

Digitized by Google

IMPRIMERIE JULES LIEVENS
SAINT-MAUR

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

89089717185

B89089717185A

This book may be kept

FOURTEEN DAYS

A fine of TWO CENTS will be charged for each day the book is kept over time.

Digitized by Google

Digitized by Google

89089717185
b89089717185a

Digitized by Google